

Laserinduzierte thermische Desorption
am System
Eisen (111)/Kohlenmonoxid

Martin Schäff
aus Essen

*Diss
Erlangen*

1 0 0 5 4 3 3 1

Laserinduzierte thermische Desorption am System Eisen(111)/Kohlenmonoxid

**Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg**

zur

Erlangung des Doktorgrades



**vorgelegt von
Martin Schöff
aus Essen**

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaft-
lichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung:

25.6.1985

Vorsitzender der Prüfungskommission:

Prof. Dr. K. Brodersen

Erstberichterstatter:

Prof. Dr. G. Wedler

Zweitberichterstatter:

Prof. Dr. P. Wißmann

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Januar 1982 bis Mai 1985 am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Wedler ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. G. Wedler danke ich für die Ermöglichung dieser Arbeit, das große Interesse während der Durchführung und die intensive Diskussion der Ergebnisse. Herrn Prof. Dr. H.J. Kreuzer und Herrn H. Landes danke ich für die Unterstützung bei der Bewältigung der theoretischen Probleme. Allen Mitarbeitern des Instituts sei gedankt für ihre Mithilfe in Wort und Tat und nicht zuletzt den Institutswerkstätten für ihr großes Engagement bei der Bewältigung der zahlreichen technischen Probleme.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Januar 1982
bis Mai 1982 am Institut für Physikalische und Theoretische
Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg unter der Anleitung
von Herrn Prof. Dr. G. Wedler ausgearbeitet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. <u>Einleitung</u>	1
2. <u>Apparaturbeschreibung</u>	3
2.1 Das Ultra-Hoch-Vakuum System	5
2.2 Das massenspezifische Meßsystem	5
2.3 Die Laser-Anordnung	6
2.4 Das Auger-Elektronen-Spektrometer	7
2.5 Die Schwingkondensatoranordnung	7
3. <u>Apparative Verbesserungen</u>	8
3.1 Rechnergestütztes Meßwerterfassungs- und Verarbeitungssystem	8
3.1.1. Anschluß des Transientenrecorders an den Kleinrechner	8
3.1.2. Anschluß eines Akustik-Kopplers an den Kleinrechner	15
3.2. Rohrblende	19
3.2.1. Berechnung des Durchlaßverhaltens einer Rohrblende	21
3.2.2. Berechnung der "effektiven" Fläche der Probe beim Kippen	25
3.3. Facettenlinse und Intensitätsverteilung	30
3.3.1. Ermittlung der Intensitätsverteilung	31
3.3.2. Die Facettenlinsen	34
3.3.2.1. Berechnung der Anschleifwinkel	36
3.3.2.2. Herstellung	38
3.3.2.3. Wirkung der Facettenlinse gezeigt mit der Infrarot-Fotografie	39

3.4.	Aufbau einer Regelung für die Proben- heizung	42
4.	<u>Theorien und Temperaturberechnungen</u>	47
4.1.	Theorie für Flugzeitspektren mit einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung der desorbierenden Teilchen (Theorie 1)	47
4.2.	Phänomenologische Theorie für Flugzeit- spektren (Theorie 2) und deren Anwendung	52
4.2.1.	Theorie 2	52
4.2.2.	Anwendung und Anpassung	58
4.3.	Temperaturberechnungen mit Hilfe der Wärmediffusionsgleichung	62
4.3.1.	Lösung der Wärmediffusionsgleichung und das Verfahren zu deren numerischer Integration	62
4.3.2.	Temperaturberechnungen mit einer Lösung der Wärmediffusionsgleichung	70
5.	<u>Messungen und Diskussion</u>	79
5.1.	Reinigung der Probe für die Messungen	79
5.2.	Bestimmung des Reflexionsgrades	81
5.3.	Die Abhängigkeit des Desorptions- signals von der Laserintensität	84
5.3.1.	Intensitätsberechnung	84
5.3.2.	Messungen	88
5.3.3.	Vergleich der Signalanpassungen und Temperaturberechnung von Theorie 1 und 2	93

5.4	Messungen der Winkelabhängigkeit des Desorptionssignals	100
5.4.1.	Eichung der Kippeinrichtung am Manipulator	100
5.4.2.	Veränderung der angewendeten Intensität durch das Kippen der Probe	102
5.4.3.	Messungen der Winkelabhängigkeit des Desorptions-Signals und Vergleich der Anpassungen nach Theorie 1 und 2	104
5.5.	Ein Versuch der Interpretation der Ergebnisse der Anpassung von Theorie 1 und Theorie 2 an die Messungen	113
5.6.	Versuch der Xenon-Adsorption und -Desorption an Eisen (111) bei 105 K	116
5.7.	Zerfall von Kohlenmonoxid bei 322 K	118
5.8.	Messungen der laserinduzierten Eisenverdampfung	121
6.	<u>Zusammenfassung</u>	124
7.	<u>Literaturverzeichnis</u>	127
8.	<u>Anhang</u> Programm TE	131

1. Einleitung

Die laserinduzierte thermische Desorption ist eine Methode, mit der Adsorbate auf Festkörperoberflächen untersucht werden können. Der Festkörper wird dabei durch einen Laserpuls plötzlich auf eine höhere Temperatur gebracht, was zur Desorption der Adsorbate führt. Die Geschwindigkeitsverteilung der desorbierenden Teilchen wird dann, entsprechend einem Flugzeitspektrum, registriert.

Ein wichtiges Ziel dieser Arbeit war es, die apparativen Parameter, die zur Erzeugung, Registrierung und Verarbeitung der Flugzeitspektren notwendig sind, zu optimieren. Dabei sollte darauf geachtet werden, daß die äußeren Bedingungen der Registrierung und Erzeugung der Desorption keine Verfälschungen mehr in den Flugzeitspektren erbringen, was durch frühere Arbeiten¹⁾⁻³⁾ nicht vollständig ausgeschlossen werden konnte. Aufbauend auf diese früheren Arbeiten sollte das System Eisen (111)/Kohlenmonoxid weitergehend untersucht werden, im besonderen auch bezüglich des winkelabhängigen Verhaltens der Desorption und des Zerfalls des Kohlenmonoxids an der Oberfläche. Weiterhin sollte versucht werden, die Flugzeitspektren mit Hilfe von Theorien besser beschreiben und interpretieren zu können. Dabei kommt der Signalform besondere Bedeutung zu, was die apparativen Verbesserungen erzwingt.

Die laserinduzierte thermische Desorption ist eine Spezialform der Laserdesorption im allgemeinen, die in vielfachen Variationen zur Anwendung kommt. In einem jüngeren Übersichts-

artikel von Chuang⁴⁾ ist ein Querschnitt durch alle Anwendungen gezeigt und eine ausführliche Literaturübersicht gegeben.

Eine der am häufigsten verwendeten Formen der Laserdesorption ist die resonante. Bei ihr soll gerade nicht, wie bei der laserinduzierten thermischen Desorption, der Festkörper aufgeheizt, sondern dem Adsorbat die Energie in innere Freiheitsgrade oder in die Bindungen zum Festkörper übertragen werden. Dabei hat sich aber gezeigt, daß in den meisten Fällen zu unterschiedlichen Anteilen die resonante Desorption in Konkurrenz zur resonanten und thermischen Aufheizung des Festkörpers steht. Eine Trennung des resonanten und thermischen Effektes ist dann sehr schwierig. Aus diesem Grund soll diese Arbeit auch einen Beitrag zum besseren Verstehen des rein thermischen Effekts bei der Laserdesorption liefern.

2. Apparaturbeschreibung

Die verwendete Apparatur basiert auf einer kommerziellen Ultra-Hoch-Vakuum Anlage, die entsprechend den experimentellen Erfordernissen verändert wurde. In Abb. 1 sieht man eine schematische Darstellung der gesamten Meßanordnung und in Tabelle 1 die Erläuterungen der Abkürzungen.

Die in Abb. 1 eingezeichneten Anordnungen "MWE" (Meßwerterfassungs- und Verarbeitungsanlage) und "Optik" werden später in Kapitel 3.1. und 3.3. genauer erläutert und beschrieben.

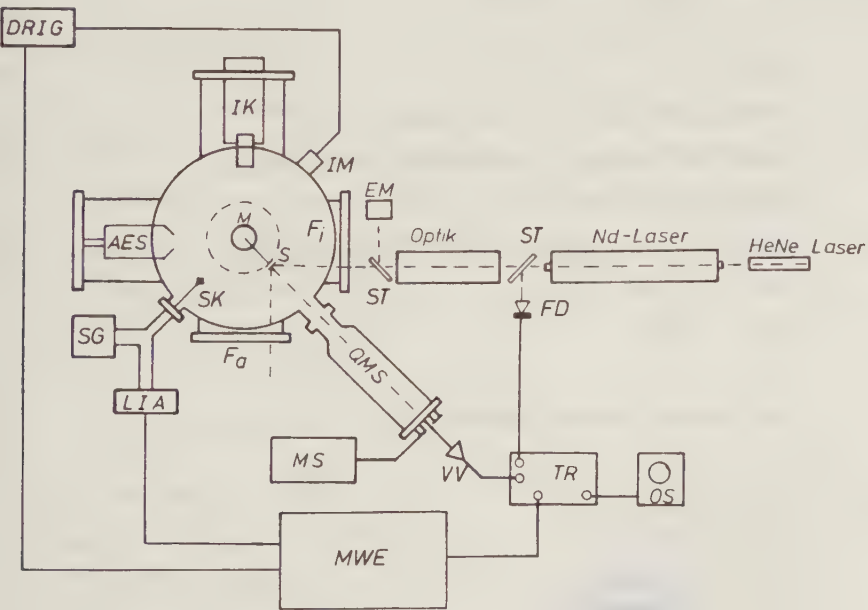


Abb. 1 : Schematische Darstellung der Apparatur

Tabelle 1 : Erläuterungen der Abkürzungen in Abb. 1 und Abb. 13

AES	Auger-Elektronen-Spektrometer
DRIG	Dual-Range-Ionisation-Gauge-Steuereinheit
EM	Energiemeßgerät
$F_{i,a}$	Ein- und Auslaßfenster
FD	Fotodiode
FL	Facettenlinse
IK	Ionenkanone
IM	Ionisationsmanometer
L_1	Streulinse ($f = -20$ mm)
L_2	Sammellinse ($f = 50$ mm)
LIA	Lock-in-Verstärker
M	Manipulator
MS	Massenspektrometer-Steuereinheit
MWE	Meßwerterfassungs- und Verarbeitungseinheit
NF	Neutralgraufilter
Optik	optische Anordnung : Strahlaufweitung und Facettenlinse
OS	Oszilloskop
P	Probe
QMS	Quadrupolmassenspektrometer
SG	Sinusgenerator
SK	Schwingkondensator
ST	Strahlteiler
TR	Transientenrecorder
VV	Vorverstärker

Im folgenden werden die wichtigsten Daten und Erläuterungen zur Apparatur, die zum Verständnis nötig sind, aufgeführt. Ausführlichere Angaben finden sich in den früheren Arbeiten¹⁾²⁾.

2.1. Das Ultra-Hoch-Vakuum-System

Bei dem Ultra-Hoch-Vakuum-Teil handelt es sich um einen kommerziellen Rezipienten der Firma Varian. Die Hauptkammer hat ein Volumen von 100 dm^3 und wird mit sechs Ionengetterpumpen mit einer Gesamtpumpleistung von $240 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ gepumpt. Als Basisdruck während der Messungen kann $2 \cdot 10^{-10}$ mbar angegeben werden. Das Restgas hat eine typische Zusammensetzung mit den Hauptbestandteilen H_2 , N_2 , CO und CO_2 . Ein Gasdosierungssystem mit Öldiffusionspumpe ist für drei Gase vorhanden.

Am L-förmigen Manipulator der Apparatur ist der Eisen (111)-Einkristall in einer Halterung aus Molybdän befestigt. Die Probe kann auf Temperaturen von 110 K (mit flüssigem Stickstoff) bis 810 K (mit einer Strahlungsheizung) eingestellt werden. Die Temperaturmessung erfolgt mit einem Eisen-Konstantan-Thermoelement.

2.2. Das massenspezifische Meßsystem

Zur Messung der Desorptionssignale, des Restgasspektrums und zur Lecksuche mit Helium dient ein Quadrupolmassenspektrometer (Firma UTI, Modell 100C). Bei den Messungen der Desorptionssignale wird der Multipliaerausgang des Quadrupolmassenspektrometers über einen Vorverstärker (Eigenbau¹⁾) mit dem Eingang eines Transientenrecorders (Firma Haag, Modell TR 44) verbunden. Die zeitliche Auflösung beträgt etwa $5 \mu\text{s}$.

Bei der Auswertung der Flugzeitspektren muß berücksichtigt werden, daß die Ionen, die im Ionisator entstehen, noch durch das Quadrupolstabsystem fliegen müssen. Die daraus resultierenden Driftzeiten t_d sind für :

Kohlenmonoxid	t_d	=	18 μ s	(m/e = 28)
und Eisen	t_d	=	25 μ s	(m/e = 56)

2.3. Die Laser-Anordnung

Für die laserinduzierte thermische Desorption wird ein Neodym-Glas-Laser (Firma Holobeam, Modell 331) verwendet. Die Pumplichtquelle ist eine Xenon-Blitzlampe und die Güteschaltung im Resonator erfolgt mit einer Pockelzelle (Kaliumdihydrogenphosphat). Die Ausgangsenergie pro Laserpuls liegt im Bereich von 950 mJ bis 1050 mJ, und die zeitliche Halbwertsbreite hat einen Wert von 30 ns. Der Strahldurchmesser beträgt 9 mm.

Zur Energiemessung der Laserpulse dient ein Energiemeßgerät (Firma Laser Precision Rk 3220), für das zwei pyroelektrische Meßköpfe (Rkp 334 und Rkp 335) zur Verfügung stehen.

Die Schwankungsbreite der gemessenen Laserausgangsenergie liegt bei 40 mJ, bei konstantem zeitlichen Abstand der Laserpulse.

Die gesamte optische Anordnung für die Messungen der laserinduzierten thermischen Desorption ist in Abb. 13 in Kapitel 3.3.2. zu sehen.

2.4. Das Auger-Elektronen-Spektrometer

Zur Kontrolle der Reinheit der Oberfläche wird ein Auger-Elektronen-Spektrometer mit Zylinder-Spiegel-Analysator (CMA, Eigenbau¹⁾) mit Channeltron (Firma Valvo B310AL) benutzt. Der Elektronenstrahl hat streifenden Einfall bezüglich der Probe. Auger-Elektronen-Spektren der Eisenoberfläche zeigt Abb. 27 in Kapitel 5.1..

2.5. Die Schwingkondensatoranordnung

Zur Bestimmung von Oberflächenpotentialänderungen wird eine Schwingkondensatoranordnung nach der Kelvin-Zisman-Methode⁵⁾⁶⁾ benutzt. Es handelt sich dabei um ein elektrisch isoliert angebrachtes Edelmetallnetz, das piezokeramisch zum Schwingen angeregt wird. Die verwendete Frequenz beträgt etwa 80 Hz, und die Messungen erfolgen mit Lock-in-Technik.

3. Apparative Verbesserungen

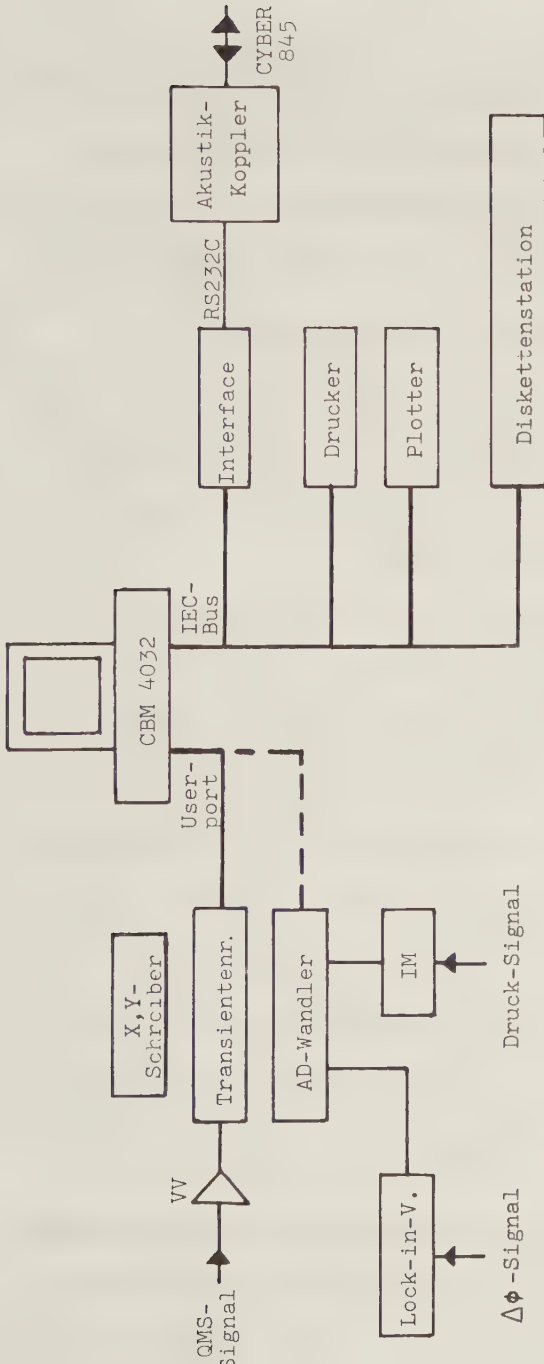
3.1. Rechnergestütztes Meßwerterfassungs- und Verarbeitungssystem

Die Desorptionssignale wurden mit Hilfe eines Transientenrecorders aufgenommen und bisher von diesem auf einem XY-Schreiber und einem Oszilloskop ausgegeben. Die Auswertung der Signale konnte also nur auf dem Papier erfolgen. Um die Signale mit zwei Theorien vergleichen zu können (siehe Kapitel 4.1. und 4.2.), mußten die Daten dem Rechner digital übergeben werden. Das Blockschaltbild einer solchen Datenerfassung zeigt Abb. 2. Auf der linken Seite von Abb. 2 sieht man das Meßwerterfassungssystem und auf der rechten Seite den Teil des Systems, der zur Be- und Verarbeitung der anfallenden Daten dient.

An den User-Port des verwendeten Rechners (Firma Commodore CBM 4032) können wahlweise zwei Meßwerterfassungssysteme angeschlossen werden. Zum einen wurde bisher ein Analog-digital-Wandler benutzt, mit dessen Hilfe man Oberflächenpotentialänderungen und den Druck in der Apparatur gleichzeitig messen kann²⁾ (gestrichelte Verbindung in Abb. 2). Zum anderen kann jetzt der Transientenrecorder direkt mit dem Rechner verbunden werden. Eine Beschreibung dieses Systems erfolgt im anschließenden Kapitel.

3.1.1. Anschluß des Transientenrecorders an den Kleinrechner.

Der Transientenrecorder wandelt das analog anfallende Meßsignal unabhängig vom Meßbereich in Zahlen zwischen 0 und 255 um, d.h. die Auflösung in Y-Richtung beträgt 1/256. Diese Zahlen werden



VV : Vorverstärker

IM : Steuergerät des Ionisationsmanometers

Abb. 2 : Blockschaltbild der rechnergestützten Meßwerterfassungs- und Verarbeitungseinheit.

ständig in der Reihenfolge, in der sie anfallen, durch einen 4k-Speicher "geschoben". Dies hat den Vorteil, daß der Triggerzeitpunkt auf jede beliebige Stelle des Speicherbereiches festgelegt werden kann. Bei den Desorptionsmessungen wurden eine Zeitachse mit der Länge von 2 ms und der Triggerzeitpunkt bei 200 µs eingestellt. Solche Signale sollten nun direkt in ihrer digitalen Form dem Rechner übergeben werden. An dem Transientenrecorder ist eine 8-bit-parallel-Schnittstelle vorhanden, die mit dem User-Port des Rechners verbunden wurde. Die Verbindungsleitung mußte aus räumlichen Gründen ungefähr 5 m lang sein. Deshalb mußten in die Verbindung Leitungstreiber (SN74LS245N) eingebaut werden.

Die Pinbelegung der Schnittstelle am Transientenrecorder und am User-Port sind in Tabelle 2 dargestellt. Wurde Pin S1 am Transientenrecorder auf Masse gelegt, so war der Transientenrecorder auf Ausgabe geschaltet und die Daten lagen nacheinander an dem 8-bit-Ausgang (Pin 15 bis 17, 20 und 22 bis 25) an. In dieser Schaltstellung waren die acht DATA-OUT-Leitungen mit den acht Datenleitungen (PA0 bis PA7) des Rechners verbunden. Wurde nun Pin S0 auf Masse gelegt, so war der Transientenrecorder auf Eingabe gestellt. Dabei waren dann die acht DATA-IN-Leitungen mit dem User-Port des Rechners verbunden. Diese Umschaltung wurde mit zwei Fünffach-Wechselschaltern bewerkstelligt. War keiner der beiden Umschalter gedrückt, so konnte der Transientenrecorder im Normalbetrieb arbeiten.

Für die Übertragung der Daten mußten nur der Umschalter betätigt und ein Maschinenprogramm⁷⁾ im Rechner gestartet werden. Das

Tabelle 2 : Pinbelegung der Schnittstelle am Transientenrecorder (TR) und am User-Port des Rechners (CBM)

Bezeichnung TR (25-pol.-Stecker)	Pin Nr. TR	Pin Nr. CBM	Bezeichnung CBM (User-Port)
CYCLE IN	1	11	CB2
S1	2	12	GND
S0	3	12	GND
TRIG	4	-	-
RESET	5	-	-
DATA IN Bit 6	6	9	PA6
DATA IN Bit 7	7	10	PA7
DATA IN Bit 5	8	8	PA5
DATA IN Bit 4	9	7	PA4
DATA IN Bit 3	10	6	PA3
DATA IN Bit 0	11	3	PA0
DATA IN Bit 1	12	4	PA1
DATA IN Bit 2	13	5	PA2
DIGITAL OUT	14	-	-
DATA OUT Bit 2	15	5	PA2
DATA OUT Bit 4	16	7	PA4
DATA OUT Bit 3	17	6	PA3
CYCLE READY	18	2	CA1
DIGITAL GND	19	12	GND
DATA OUT Bit 5	20	8	PA5
DONE	21	-	-
DATA OUT Bit 1	22	4	PA1
DATA OUT Bit 7	23	10	PA7
DATA OUT Bit 6	24	9	PA6
DATA OUT Bit 0	25	3	PA0

synchrone Übertragen der Daten wurde unter Verwendung der Steueranschlüsse CYCLE IN und CYCLE READY erreicht. Die Übertragung von 4000 Daten (ein Speicherinhalt des Transientenrecorders) dauerte dabei nur den Bruchteil einer Sekunde

Für die Desorptionsmessungen wurde eine Zeitachse der Länge von 2 ms (s.o.) verwendet, d.h. die zeitliche Auflösung des Transientenrecorders beträgt bei 4000 Daten $0,5 \mu\text{s}$. Eine solche Auflösung war aber nicht erforderlich, da der Verstärker zwischen dem Multiplier des Quadrupolmassenspektrometers und dem Transientenrecorder nur eine Zeitkonstante von $5 \mu\text{s}$ hat. Aus diesem Grund wurden nach der Übertragung eines Meßsignals in den Rechner die 4000 Daten sofort mittels eines Maschinenprogramms auf 2000 Daten reduziert. Die zeitliche Auflösung war damit auf $1 \mu\text{s}$ erniedrigt. Anschließend konnten die Daten dann sofort auf einer Diskette als Sequenz abgespeichert werden. Dabei wurden auch Begleitdaten (z.B. Nummer, Temperatur, etc.) mit gespeichert.

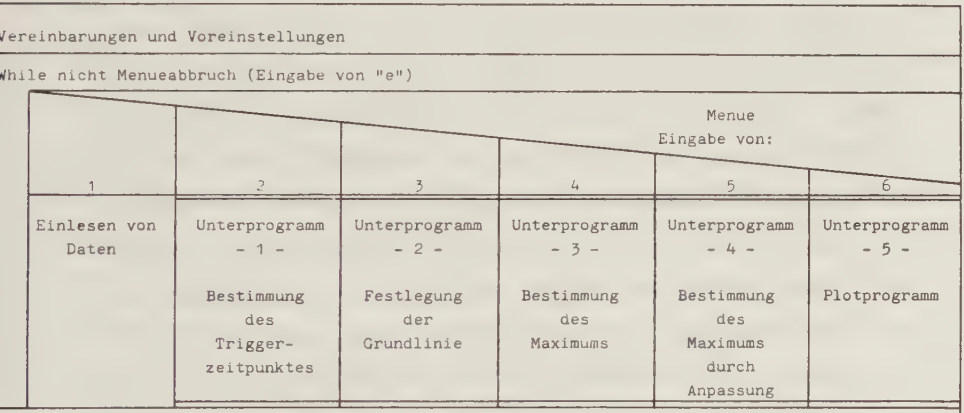
Der umgekehrte Weg, also Daten von einer Diskette in den Transientenrecorder zu schicken, war natürlich auch möglich. Mit Hilfe des Oszilloskopes, das an den Transientenrecorder angeschlossen war, konnten bereits gespeicherte Meßsignale sichtbar gemacht werden.

Zur Verarbeitung der Daten wurde das Programm LITD/SV⁶²⁾ benutzt. Es besteht im wesentlichen aus fünf Unterprogrammen, wie in Abb. 3 dargestellt ist.

Im Unterprogramm 1 konnte der Triggerzeitpunkt festgestellt werden, wobei wahlweise eine Maximum- oder Minimumbestimmung verwendet werden konnte. Auf Grund der geringen zeitlichen Breite des Triggersignals war manchmal nur das Minimum des durchschwingenden Triggersignals zu sehen. Durch die Voreinstellung des Triggerzeitpunktes am Transientenrecorder

schwankte der gemessene Triggerzeitpunkt nur um $\pm 1 \mu s$.

Das Unterprogramm 2 diente zur Festlegung der Grundlinie eines Meßsignals. Dabei wurden am Anfang und Ende eines Signals über 100 Datenpunkte gemittelt. Dann konnte zwischen den beiden Mittelwerten gewählt werden, da bei manchen Signalen Störungen oder "Spikes" die Grundlinie an einigen Stellen veränderten.



Unterprogramm 5

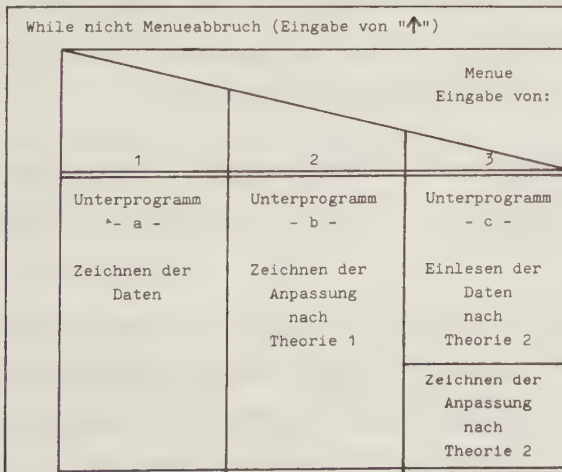


Abb. 3 : Struktogramm des Programmes LITD/SV.

Zur schnellen Bestimmung der Signalthöhe wurde Unterprogramm 3 verwendet. Dabei wurde zunächst das globale Maximum der Daten eines Meßsignals mit einem Maschinenprogramm ermittelt, als eigentlicher Maximalwert dann aber der Mittelwert aus dem ermittelten Maximum und jeweils drei Werten vor und nach diesem Wert zugewiesen.

Zur genaueren Bestimmung der Zeit t_m auf der Zeitachse, die zum Maximum des Meßsignals gehört, wurde das Unterprogramm 4 benutzt. Dabei wurde im Zeitbereich des im Unterprogramm 3 gefundenen Maximums eine Anpassung vorgenommen. Dieser Bereich auf der Zeitachse des Signals mußte genau eingegeben werden. Dann wurde dieser Zeitbereich mit der eingegebenen Schrittweite abgearbeitet, wobei jede der aktuellen Zeiten als die Zeit verwendet wurde, zu der das fiktive Maximum der Anpassung gehörte. Für jedes dieser Maxima wurde die Summe der Fehlerquadrate zwischen den Meßdaten und der angepaßten Kurve nach Theorie 1 (Gl. (4.10) Kapitel 4.1.) gebildet. Es hat sich gezeigt, daß dabei in den meisten Fällen 25 Daten vor und 25 Daten nach dem Maximum genügten.

Mit diesem Verfahren ließ sich t_m bis auf $0,1 \mu s$ genau bestimmen. Eine Genauigkeit von $\pm 1 \mu s$ ist aber für die Meßanordnung völlig ausreichend.

Unterprogramm 5 schließlich war das Plotprogramm zur Darstellung der Meßdaten und deren Anpassungen. Die Bedeutung der drei Unterprogramme von Unterprogramm 5 sieht man in Abb. 3 unten. Im Unterprogramm c konnten noch Anpassungen nach Theo-

rie 2 (siehe Kapitel 4.2.) gezeichnet werden. Hierbei konnte aber die Anpassung aus Kapazitätsgründen nicht mit dem Kleinrechner vorgenommen werden. Die entsprechenden Daten wurden also zuerst von einer Diskette eingelesen und konnten dann im richtigen Format gezeichnet werden. Eine Erklärung dieser Verfahrensweise folgt im nächsten Kapitel.

3.1.2. Anschluß eines Akustik-Kopplers an den Kleinrechner.

Um die Anpassung von Theorie 2 an Meßsignale vornehmen zu können, war ein Optimierungsprogramm (siehe Kapitel 4.2.) notwendig. Dieses Programm und die 2000 Daten pro Meßsignal machten eine solche Anpassung mit dem vorhandenen Kleinrechner unmöglich. Die Daten, die auf Disketten gespeichert waren, sollten nun an den Rechner CYBER 845 übergeben werden. Eine Lesemöglichkeit für das verwendete Speichersystem (Commodore) war nicht vorhanden. Die einzige Möglichkeit war, die Daten über die Telefonanschlüsse der CYBER zu übermitteln. Dazu wurde ein Akustik-Koppler benutzt. Die serielle Übermittlung der Daten über eine Telefonleitung machte ein Interface (Firma Grabau, GR4)⁸⁾ zwischen der Parallel-Schnittstelle, also dem IEC-Bus des Kleinrechners und der seriellen RS232C-Schnittstelle (gebräuchlich: V24-Schnittstelle) des Akustik-Kopplers notwendig.

Um den Kleinrechner als Terminal verwenden zu können, mußte das Kopplungsprogramm CYBER⁶²⁾ geschrieben werden. Der prinzipielle Programmablauf kann dem Struktogramm in Abb. 4 entnommen werden. Vom Programm wurden ständig das Interface und die Tastatur des Rechners abgefragt. Wurde an einer dieser

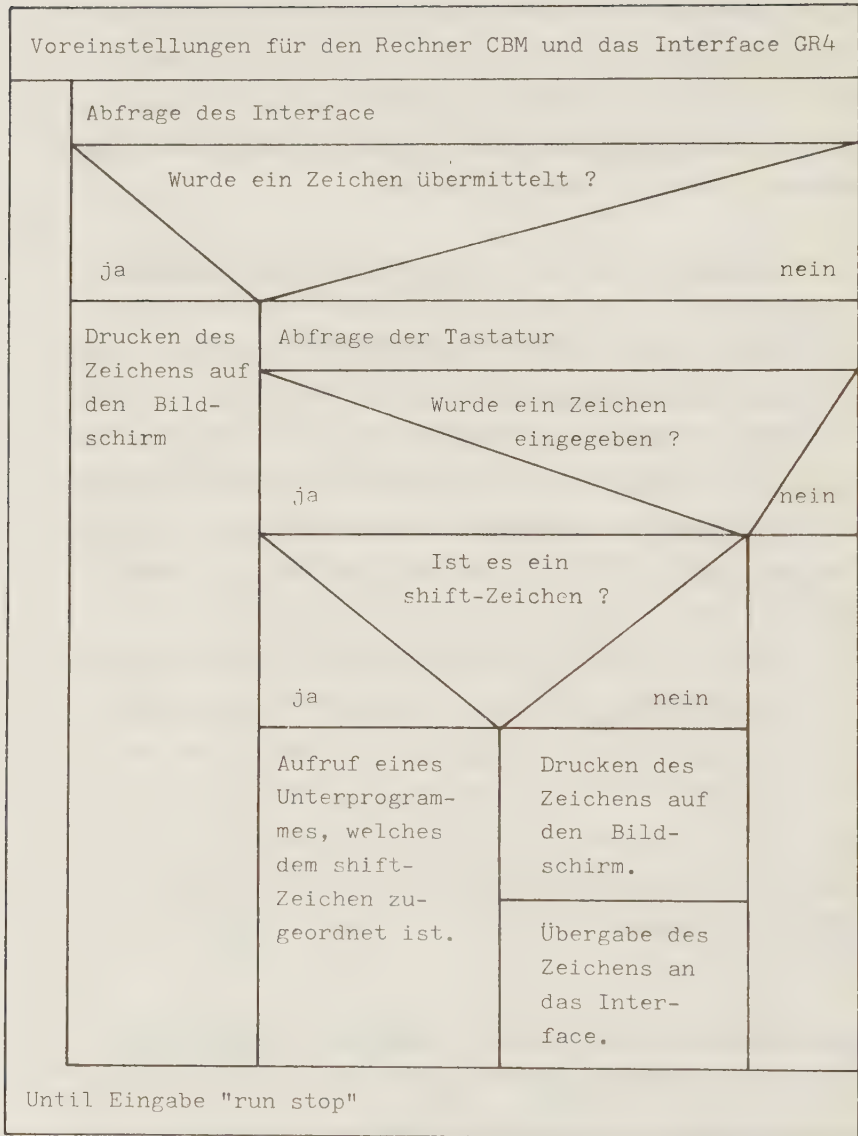


Abb. 4 : Struktogramm des Programmes CYBER

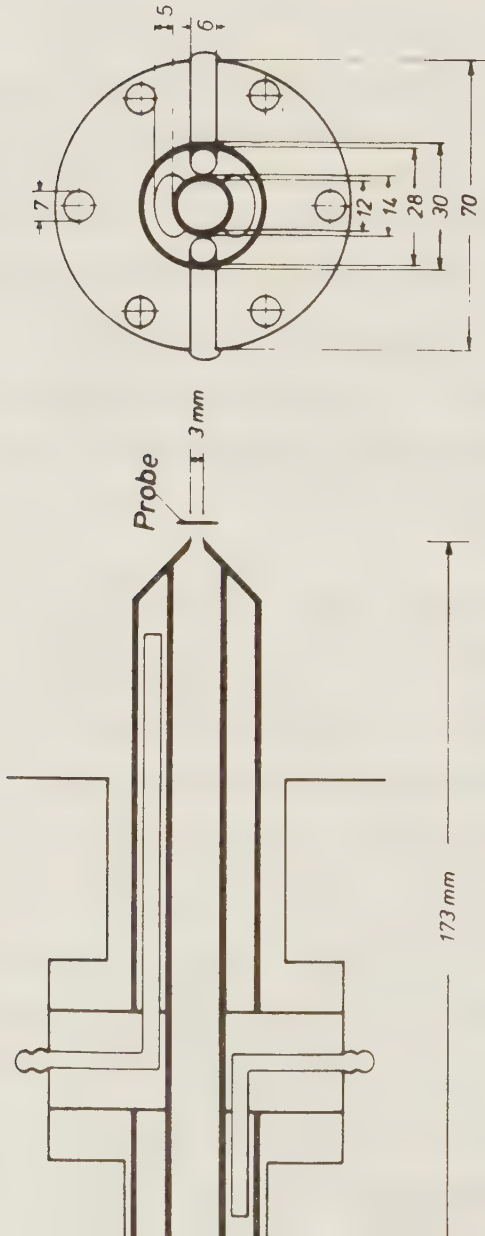
beiden Abfragestellen ein Zeichen übergeben, so wurde dieses Zeichen weiterverarbeitet. Stammte es vom Interface, so wurde es auf den Bildschirm gedruckt. Kam das Zeichen von der Tastatur und war nicht gleichzeitig die shift-Taste gedrückt, so wurde dieses Zeichen ebenfalls auf dem Bildschirm dargestellt und dem Interface übergeben. Wurde auf der Tastatur ein shift-Zeichen eingegeben, dann wurde in das Unterprogramm, das dem Zeichen zugeordnet war, gesprungen. In Tabelle 3 ist die Liste dieser shift-Kommandos dargestellt. Die Unterprogramme vereinfachen Befehle am Kleinrechner und beim IAF-Dialogsystem der CYBER mit dem dazugehörigen Texteditor. Die shift-Kommandos "V" und "Z" starten Unterprogramme, die ganze Files von und zu der CYBER selbständig übertragen. Vom Kleinrechner wird dabei auf eine Diskette geschrieben oder davon gelesen.

Eine fertige Anpassung nach Theorie 2 wurde von der CYBER an den Kleinrechner übertragen und von diesem auf einer Diskette abgespeichert. Dieser Speicher konnte dann vom Programm LITD/SV im Unterprogramm 5 (siehe Kapitel 3.1.1.) eingelesen und im Format der Meßsignale gezeichnet werden.

Das shift-Kommando "=" schließlich bewirkte den Sprung in das Unterprogramm CYBER-PLOT. Mit diesem Programm lassen sich Daten, die von der CYBER übernommen worden sind, zeichnen. Dabei wird ein Achsenkreuz gezeichnet und eventuell vorhandener Text geschrieben. Dieses Unterprogramm fand Verwendung bei den Zeichnungen für die Temperaturberechnungen in Kapitel 4.2..

Tabelle 3 : Liste der shift-Kommandos des Programmes
CYBER

A	get und edit
B	end
C	control character
D	Dialog Modus
E	edit
F	catlist
G	get
H	Hilfe (Teilmenue)
I	directory
J	,*
K	control character T
L	scratch
M	Menue
N	replace
O	save
P	Drucker
Q	l;*
R	rewind;*
S	status.jsn
T	Telefonleitung halten
V,Z	Transfer von/zur Cyber
W	Verify CBM-Cyber
X	edit und l;*
Y,U	rs:? und ?,?
=	Plotprogramm



5 : Querschnitt und Aufriß der Rohrtende (alle Angaben in mm).

3.2.1. Berechnung des Durchlaßverhaltens einer Rohrblende

Die Anordnung der Probe relativ zur Rohrblende zeigt schematisch Abb. 6a. Desorbieren vom Punkt Z_0 auf der Probe Teilchen in den Haltraum über der Probe, so läßt Blende 2 der Rohrblende nur die Teilchen durch, die in den Raumwinkel desorbieren, welcher durch den Abstand a_a und den Radius r_v bestimmt ist (siehe Abb. 6a: durchgezogene Kegelbegrenzungen K_0).

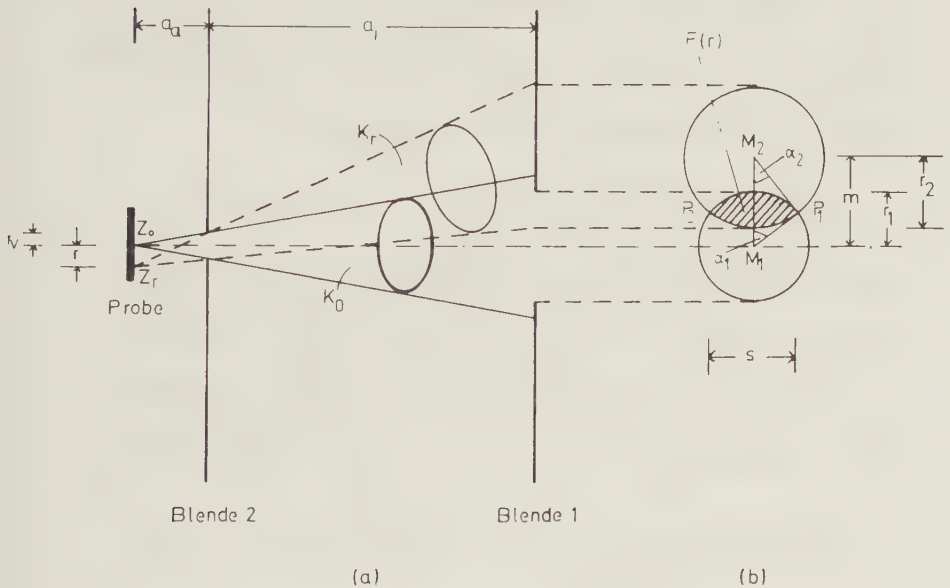


Abb. 6 : Schematische Darstellung der Durchlaßgeometrie einer Rohrblende (a) und der Überlagerung zweier Kreise am Ort der Blende 1 (b).

Blende 1 läßt von diesen Teilchen wieder nur den Anteil passieren, der durch ihre Abmessungen bestimmt ist. Desorbieren nun Teilchen im Abstand r vom Punkt Z_0 - also vom Punkt Z_F -, so passieren Blende 2 wieder nur Teilchen, die innerhalb des Kegels fliegen, der auch durch a_a und r_v bestimmt ist (siehe Abb. 6a: gestrichelte Kegelbegrenzungen K_F). Von diesen Teilchen aber können weniger als bei der Desorption vom Punkt Z_0 durch Blende 1 gelangen. Der Anteil der desorbierenden Teilchen, die durch Blende 2 ausgeblendet werden und dann durch Blende 1 gelangen, entspricht also der gemeinsamen Fläche der Kegelschnitte, die durch den Schnitt der Ebene am Ort der Blende 1 mit den Kegeln K_0 und K_F erzeugt werden.

Der Kegelschnitt durch K_F ist eine Ellipse. Da aber r für eine Rohrblende immer sehr viel kleiner als $a_a + a_i$ ist, kann man den Kegelschnitt in guter Näherung als Kreis betrachten. In Abb. 6b sieht man schematisch die Überlagerung zweier solcher Kreise. Die gemeinsame Fläche (schraffiert in Abb. 6b) dieser beiden Kreise, deren Größe von r bzw. m abhängt, wird als $F(r)$ bezeichnet.

Die Durchlässigkeit $D(r)$ einer Rohrblende soll nun mit Gl. (3.1) definiert werden als:

$$(3.1) \quad D(r) = \frac{F(r)}{F(r=0)} \quad \text{wobei } F(r=0) = r_1^2 \pi$$

Zur einfacheren Berechnung ersetzt man die Variable r durch m :

$$(3.2) \quad \frac{r}{m} = \frac{a_a}{a_i}$$

D.h. anstelle von Gl. (3.1) kann man auch Gl. (3.3) schreiben:

$$(3.3) \quad D(m) = \frac{F(m)}{F(m=0)} \quad \text{wobei } F(m=0) = r_1^2 \pi$$

$F(m)$ ergibt sich dann zu Gl. (3.4) (vergleiche Abb. 6b):

$$(a_1) \quad F(m) = r_1^2 \pi \quad \text{für } 0 \leq m \leq (r_2 - r_1)$$

$$F(m) = F_{M_1 P_1 P_2}^{\text{Segment}} + F_{M_2 P_1 P_2}^{\text{Segment}} - 2 \cdot F_{\Delta M_1 M_2 P_1}$$

$$(a_2)$$

$$= \alpha_1 r_1^2 + \alpha_2 r_2^2 - \frac{1}{2} m s$$

$$\text{für } (r_2 - r_1) < m < (r_1 + r_2)$$

$$(a_3) \quad F(m) = 0 \quad \text{für } m \geq (r_1 + r_2)$$

$$(3.4) \quad (b) \quad \text{wobei } s = \sqrt{r_2^2 - \left(\frac{m^2 + r_2^2 - r_1^2}{2m} \right)^2}$$

$$(\alpha_1, \alpha_2 \text{ in Bogenmaß})$$

und

$$(c_1) \quad \alpha_1 = \pi - \arcsin \frac{s}{2r_1}$$

$$\text{für } (r_2 - r_1) < m \leq \sqrt{r_2^2 - r_1^2}$$

$$(c_2) \quad \alpha_1 = \arcsin \left(\frac{s}{2r_1} \right)$$

$$\text{für } (r_1 + r_2) > m > \sqrt{r_2^2 - r_1^2}$$

$$(c_3) \quad \alpha_2 = \arcsin \left(\frac{s}{2r_2} \right)$$

$$\text{für } (r_2 - r_1) < m < (r_1 + r_2)$$

In Abb. 7 ist nun $D(r)$ gegen r für die ursprüngliche Doppelblende und die neue Rohrblende aufgetragen. Man kann hier erkennen, daß die Durchlässigkeit bei der Rohrblende auf einen sehr engen Bereich begrenzt ist und einen steilen Abfall mit steigendem r aufweist. Bei der Doppelblende konnten noch Teilchen in den Ionisator gelangen, die von der Halterung der Probe ($r \approx 5$ mm) desorbierten.

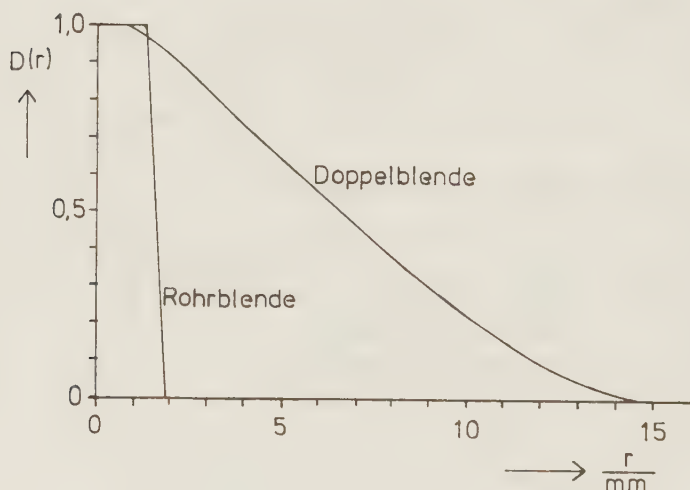
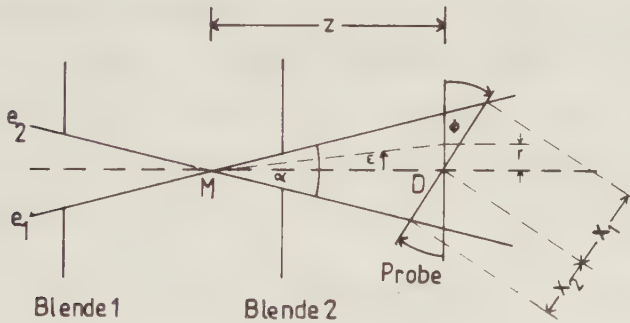


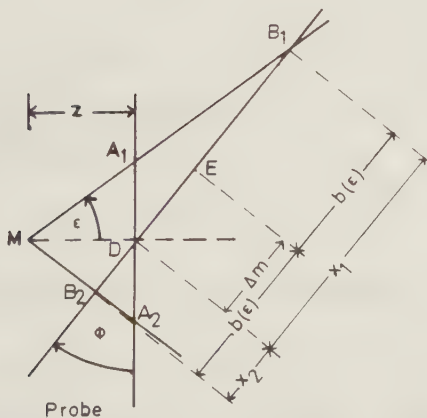
Abb. 7 : Die berechnete Abhängigkeit der Durchlässigkeit $D(r)$ einer Rohrblende und einer Doppelblende vom Abstand r auf der Probe.

3.2.2. Berechnung der "effektiven" Fläche der Probe beim Kippen.

In Kapitel 5.3 werden die Messungen der Winkelabhängigkeit des Desorptionssignales besprochen. Die von der Rohrblende beim Kippen der Probe "gesehene" Fläche vergrößert sich mit dem Kippwinkel ϕ . Der Schnitt des Öffnungskegels der Rohrblende mit der Probe wird bei gekippter Probe zu einer Ellipse (siehe Abb. 8).



(a)



(b)

Abb. 8 : Schematische Darstellung des Schnittes der Probenebene mit dem Öffnungskegel der Rohrblende (a) und mit dem Kegel erzeugt durch den Integrationswinkel ϵ (b).

Als Öffnungskegel einer Rohrblende wird der durch die Extremgeraden (e_1 und e_2 in Abb. 8a) bestimmte Doppelkegel betrachtet. Sowohl der Öffnungswinkel α und die Strecke z , als auch der Punkt M werden durch die Geometrie der Rohrblende festgelegt.

Die Desorptionsfläche auf der Probe ist also immer die Fläche, die innerhalb des Öffnungskegels liegt. Die bei gekippter Probe gemessenen Signalthöhen müssen auf die "gesehene" Fläche bei nicht gekippter Probe umgerechnet werden.

Die effektiv von der Rohrblende auf der Probe "gesehene" Fläche $P(\Phi)$ ergibt sich aus Gl. (3.5) :

$$(3.5) \quad P(\Phi) = \int_0^{\frac{\alpha}{2}} D(\epsilon) \frac{\partial F(\epsilon, \Phi)}{\partial \epsilon} d\epsilon$$

Die Zuordnung der Winkel α , ϵ und Φ sieht man in Abb. 8a. $D(\epsilon)$ ist die Durchlässigkeit D (s.o.) in Abhängigkeit von ϵ , wobei $r = z \cdot \tan \epsilon$ (Abb. 8a) ist. Der Ausdruck $\frac{\partial F(\epsilon, \Phi)}{\partial \epsilon} d\epsilon$ stellt den elliptisch verzerrten Kreisring zwischen ϵ und $\epsilon + d\epsilon$ dar. $F(\epsilon, \Phi)$ soll die Fläche der Ellipse beim Kippwinkel Φ sein.

Mittels partieller Integration von Gl. (3.5) erhält man Gl. (3.6) :

$$(3.6) \quad P(\Phi) = \underbrace{\left[D(\epsilon) F(\epsilon, \Phi) \right]_0^{\frac{\alpha}{2}}}_{= 0} - \int_0^{\frac{\alpha}{2}} F(\epsilon, \Phi) \frac{dD(\epsilon)}{d\epsilon} d\epsilon$$

Den Differentialquotienten $\frac{dD(\epsilon)}{d\epsilon}$ aus Gl. (3.6) kann man durch Gl. (3.7) auf den bekannten Zusammenhang Gl. (3.3) zurückführen.

$$(3.7) \quad \frac{dD(\epsilon)}{d\epsilon} = \frac{dD(m)}{dm} \cdot \frac{dm}{dr} \cdot \frac{dr}{d\epsilon}$$

$$\text{mit } \frac{dm}{dr} = \frac{a_i}{a_a} \quad \text{aus Gl. (3.2)}$$

$$\text{und } \frac{dr}{d\epsilon} = \frac{z}{\cos^2 \epsilon} \quad \text{siehe oben im Text}$$

Der Differentialquotient $\frac{dD(m)}{dm}$ ergibt sich durch Ableitung von Gl. (3.3), unter Verwendung von Gl. (3.4), zu Gl. (3.8) :

$$(3.8) \quad \frac{dD(m)}{dm} \cdot r_1^2 \pi = \frac{1}{s} \cdot \left(1 + \frac{r_1^2 - r_2^2}{m^2} \right) \cdot m \left(- \frac{r_1}{1 - \frac{s}{2r_1}}^2 - \frac{r_2}{1 - \frac{s}{2r_2}}^2 \right) - \frac{s}{2}$$

Um nun $P(\emptyset)$ aus Gl. (3.6) berechnen zu können, benötigt man noch die Fläche der Ellipse $F(\epsilon, \emptyset)$:

$$(3.9) \quad F(\epsilon, \emptyset) = \pi \cdot a(\epsilon, \emptyset) \cdot b(\epsilon, \emptyset)$$

a und b sind die Halbachsen der Ellipse

Mit Hilfe des Sinussatzes, angewandt auf die Dreiecke $\triangle DA_1 B_1$ und $\triangle DA_2 B_2$ (siehe Abb. 8b) läßt sich der Zusammenhang zwischen $x_{1,2}$, ϵ und $\emptyset$ herstellen.

Daraus kann man dann $b(\epsilon, \phi)$ und Δm bestimmen :

$$\begin{aligned}
 (a) \quad b(\epsilon) &= \frac{1}{2} (x_1 + x_2) = \\
 &= \frac{1}{2} z \sin \epsilon \frac{1}{\cos (\epsilon + \phi)} + \frac{1}{\cos (\epsilon - \phi)} \\
 (3.10)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (b) \quad \Delta m &= \frac{1}{2} (x_1 - x_2) = \\
 &= \frac{1}{2} z \sin \epsilon \frac{1}{\cos (\epsilon + \phi)} - \frac{1}{\cos (\epsilon - \phi)}
 \end{aligned}$$

Δm in Gl. (3.10b) gibt die Verschiebung des Mittelpunktes der Ellipse im Bezug auf das Drehzentrum D an. Mit Δm läßt sich dann durch geometrische Überlegungen $a(\epsilon, \phi)$ angeben :

$$(3.10c) \quad a(\epsilon, \phi) = \sqrt{z^2 \tan^2 \epsilon \left(1 + \frac{\Delta m \sin \phi}{z}\right)^2 - \Delta m^2 \cos^2 \phi}$$

Damit sind alle Größen und Funktionen von $P(\phi)$ bekannt und man erhält mit Gl. (3.7) :

$$(3.11) \quad P(\phi) = \frac{z \cdot a_i}{r_1^2 \cdot a_a} \int_{\epsilon_g}^{\frac{\pi}{2}} \frac{a(\epsilon, \phi) b(\epsilon, \phi)}{\cos^2 \epsilon} \frac{dD(m)}{dm} d\epsilon$$

Als untere Integrationsgrenze kann ϵ_g , die Stelle gewählt werden, bei der $D(m)$ erstmals kleiner eins wird (siehe Abb. 7), da für kleinere ϵ der Differentialquotient $\frac{dD(m)}{dm}$ gleich Null wird.

$P(\Phi)$ gibt also für den Winkel Φ die effektive Fläche der Probe an, die einer ungekippten Probenfläche entspricht, für die die Durchlässigkeit $D(m)$ überall gleich eins ist. Das bedeutet, die Größe $P(\Phi)$ ist direkt proportional dem Teilchenstrom, der in den Ionisator gelangt. Um nun Signalhöhen von der gekippten Probe umrechnen zu können auf gleiche effektive Flächen, benötigt man die Größe $\left(\frac{P(\Phi)}{P(\Phi=0)} - 1 \right)$. Diese Größe ist in Abb. 9 gegen Φ aufgetragen. Man erkennt die erhebliche Vergrößerung der effektiven Fläche für große Winkel.

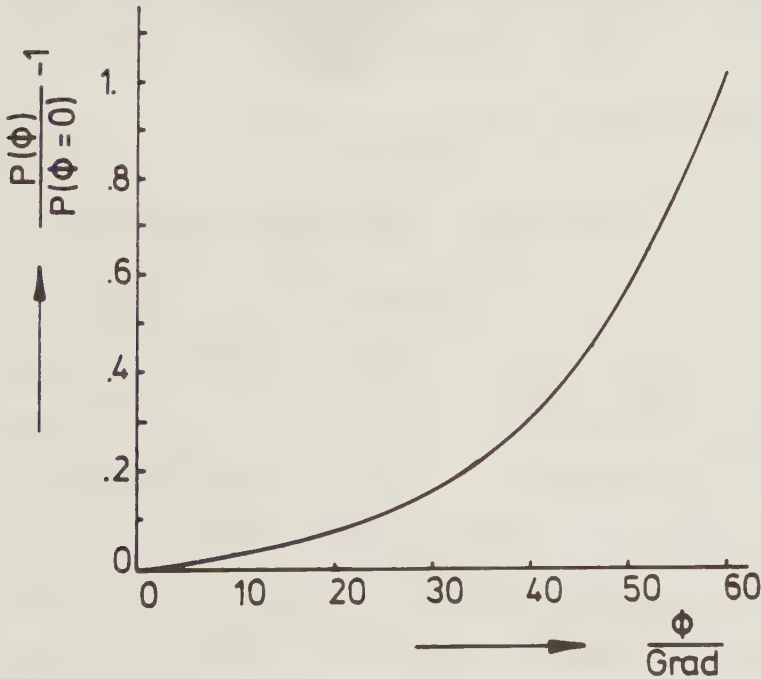


Abb. 9 : Die effektive Flächenvergrößerung als Funktion des Kippwinkels Φ der Probe.

Die Kurve in Abb. 9 wurde mit Hilfe von Gl. (3.11) auf zwei verschiedene Arten durch numerische Integration erhalten, wobei eine Schrittweite für ϵ von 10^{-4} (Eogenmaß) ausreichend war. Im ersten Fall wurde der exakte Differentialquotient $\frac{dD(m)}{dm}$ (Gl. (3.8)) verwendet, im zweiten ein genäherter, bei dem der steile Abfall von $D(m)$ (Abb. 7) durch eine Gerade ersetzt wurde. Für $\frac{dD(m)}{dm}$ wurde also eine konstante Steigung eingesetzt. Die Abweichung bei $\frac{P(\phi)}{P(\phi=0)}$ zwischen den beiden Rechenverfahren belief sich auf nur $\pm 5 \cdot 10^{-4}$. Diese Genauigkeit ist für eine Korrektur der gemessenen Winkelabhängigkeit völlig ausreichend (siehe Kapitel 5.4).

3.3. Facettenlinse und Intensitätsverteilung

Der verwendete Laser zeigte in einer achsialsymmetrischen Justierung keine maximale Energieausbeute mehr. Bei einer Justierung mit Hilfe eines Energiemeßgerätes auf maximale Energie von einem Joule pro Puls war dieses Maximum nicht im Strahlencentrum. Dies kann wahrscheinlich auf "blinde" Gebiete im Lasermedium (Nd-Glas) zurückgeführt werden. In Abb. 10 sieht man das Infrarot-Foto eines solchen um den Faktor 2,5 aufgeweiteten Laserpulses. Man erkennt darauf außerdem, daß Teile des zu beleuchtenden Gebietes "kalt" sind und daß aperturbedingte Intensitätserhöhungen am Rand auftreten. Des weiteren ist keine definierte Modenstruktur des Laserblitzes zu erkennen.

In diesem Kapitel soll nun zunächst auf die Ermittlung der Intensitätsverteilung (Kapitel 3.3.1.) und dann auf die Maß-

nahmen zur Homogenisierung der Laserintensität über die gesamte Fläche der Probe (Facettenlinse, Kapitel 3.3.2.) eingegangen werden.

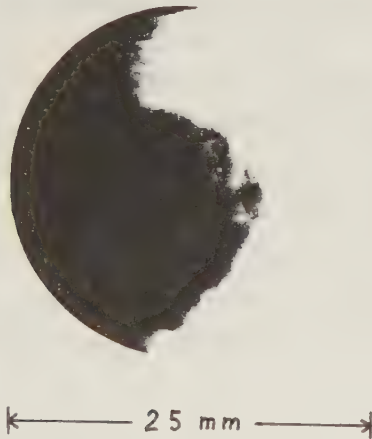


Abb. 10 : Infrarot-Aufnahme eines aufgeweiteten Laserpulses.

3.3.1. Ermittlung der Intensitätsverteilung

Um überhaupt eine zuverlässige Kontrolle des radialen Laserprofils zu haben, wurden Aufnahmen der Laserpulse mit Hilfe von Infrarot-Fotoplatten (Firma Orwo, I1050) gemacht⁹⁾¹⁰⁾. Diese Fotoplatten sind bis zu einer Wellenlänge von 1100 nm sensibilisiert, mit dem Maximum der Empfindlichkeit bei 1020 nm. Bei der verwendeten Wellenlänge von 1060 nm war noch eine ausreichende Empfindlichkeit vorhanden.

Um nun ausschließlich das infrarote Licht des Lasers fotografieren zu können, mußte das gesamte sichtbare Licht einschließlich des nahen infraroten Bereiches ausgeblendet werden. Dies wurde mit Hilfe eines Schwarzglasfilters (Firma Schott, BG 520¹¹⁾) erreicht. Dieser Filter hat maximale

Durchlässigkeit bis 930 nm, und ab 790 nm und darunter ist er absolut undurchlässig. Die Fotoplatten waren in einem von innen geschwärzten, lichtdichten Metallbehälter, dessen Lichteintritt durch den Schwarzglasfilter abgedeckt war, beweglich angebracht. Durch die bewegliche Anordnung der Fotoplatte war es möglich, mehrere Laserblitze auf einer Platte festzuhalten. Die optische Anordnung zur Infrarot-Fotografie zeigt Abb. 11. Zur direkten Aufnahme eines aufgeweiteten Laserpulses fehlte natürlich die Facettenlinse (siehe Kapitel 3.3.2.) aus Abb. 11.

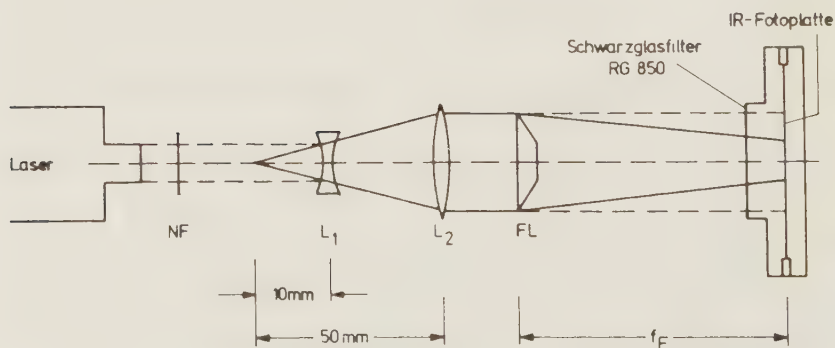


Abb. 11 : Optische Anordnung zur Infrarot-Fotografie.

Zur Entwicklung der Infrarot-Fotoplatten wurde Documol mit dem Verdünnungsverhältnis 1 : 7 verwendet. Nach einer Minute Entwicklungsbad folgte wenigstens 15 Sekunden Stoppbad und anschließend mindestens 5 Minuten das Schnellfixierbad. Nach

kurzzeitiger Eintauchzeit in das Fixierbad konnte das Licht ohne Bedenken eingeschaltet werden. Vorher durfte natürlich auch kein Rotlicht verwendet werden. Anschließend folgten noch 15 Minuten wässern. Längeres Wässern war nicht zu empfehlen, da sonst die Filmschicht der Fotoplatte aufquoll und sich ablöste.

In Abb. 12 sieht man nun einen densitometrisch ausgemessenen Schnitt durch das Bild des Laserpulses von Abb. 10. Es wurde ein Densitometer (DD2, Firma Kipp & Zonen) verwendet, dessen Schlitzöffnung auf die minimale Fläche von $0,4 \times 0,4 \text{ mm}^2$ eingestellt wurde. Auf Abb. 12 erkennt man ebenso wie auf Abb. 10 die relativ großen "kalten" Gebiete der vom Laser ausgeleuchteten Fläche.

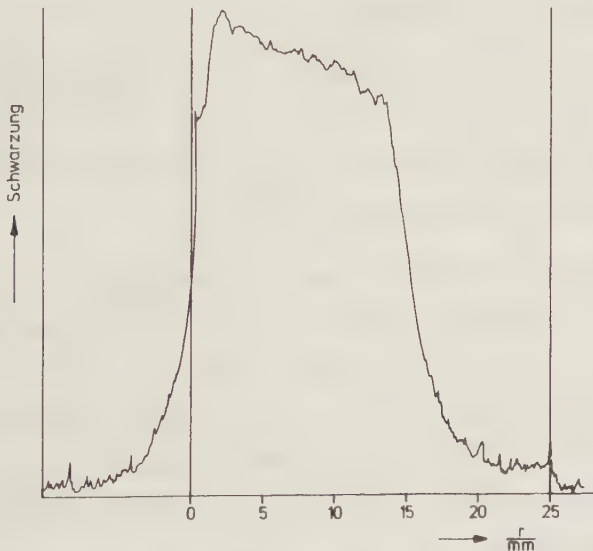


Abb. 12 : Ein densitometrisch ausgemessener Schnitt durch die Infrarot-Aufnahme des Laserpulses aus Abb. 10.

3.3.2. Die Facettenlinsen

Um ein beliebiges Laserintensitätsprofil (z.B. Abb. 10) in ein Kastenprofil umzuwandeln, gibt es zwei praktikable Methoden. Eine einfache Methode ist die Verwendung eines optischen Diffusors¹²⁾. Das ist ein Glasstab, durch den das Laserlicht in Längsrichtung geschickt wird und dessen Ein- und Austrittsflächen aufgeraut sind. Außerdem muß der Glasstab noch wenigstens an einer Stelle gebogen sein. Der entscheidende Nachteil dieser Methode ist, daß das Licht völlig diffus austritt. Der Glasstab müßte in unmittelbarer Nähe der Probe angebracht sein, um die Intensitätsverluste in Grenzen zu halten. Dies würde bei der hier verwendeten Meßanordnung aber die Desorption behindern. Aus diesem Grunde wurden plane Facettenlinsen^{13,14)} verwendet.

Mittels einer Facettenlinse kann man den aufgeweiteten Laserstrahl in Teilstrahlen aufteilen, die dann in der Brennebene auf einem Sechseck zusammentreffen. Die optische Anordnung bei der Messung entspricht Abb. 13.

Für die verwendete Meßanordnung sind Brennweiten der Facettenlinse von mindestens 19 cm erforderlich. Solche Facettenlinsen, im besonderen mit planen Facetten, sind käuflich nicht zu erwerben. Deshalb wurden die benötigten Linsen in der Institutswerkstatt mittels einer Drehbank selbst angefertigt. Eine Beschreibung des Herstellungsvorganges erfolgt weiter unten in diesem Kapitel.

Zunächst mußte eine Glasart gefunden werden, die für die Laser-

wellenlänge von 1060 nm eine hohe Durchlässigkeit hat. Außerdem sollte der Brechungsindex klein sein, um für die gewöhnlich große Brennweite noch möglichst große Anschleifwinkel der Facetten zu erhalten. Diese Voraussetzungen und eine ausreichende mechanische Stabilität erfüllt die Glasart Fluorkrone (FK 3)¹⁵⁾. Die Durchlässigkeit beträgt 96 % bei einer Dicke von 25 mm, und der Brechungsindex hat den Wert 1.455 extrapoliert auf die Laserwellenlänge von 1060 nm.

3.3.2.1. Berechnung der Anschleifwinkel

Um die Anschleifwinkel α der Facette berechnen zu können, benötigt man das Brechungsgesetz :

$$(3.12) \quad \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{1}{n}$$

Die Verhältnisse der Lichtbrechung an einer Facette zeigt Abb. 14.

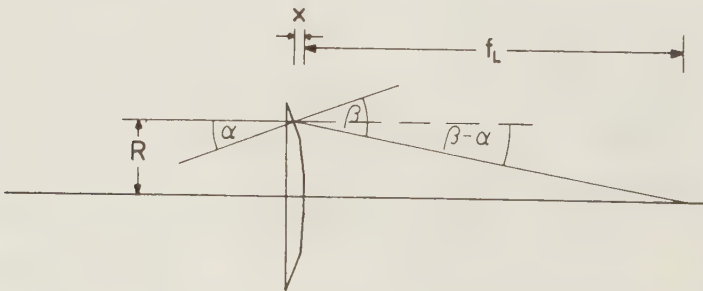


Abb. 14 : Schematische Darstellung der Lichtbrechung an einer Facette.

Für kleine Winkel α und β vereinfacht sich Gl. (3.12) zu Gl. (3.13) :

$$(3.13) \quad \beta \approx \alpha \cdot n$$

Vernachlässigt man x gegenüber f_L in Abb. 14, so erhält man Gl. (3.14) :

$$(3.14) \quad \frac{R}{f_L} = \tan(\beta - \alpha) \approx \beta - \alpha$$

Gl. (3.13) in Gl. (3.14) eingesetzt, ergibt dann Gl. (3.15) :

$$(3.15) \quad \alpha = \frac{R}{f_L \cdot (n - 1)}$$

Gl. (3.15) liefert dann die Winkel mit Maßangaben für die beiden hergestellten Linsen (Tabelle 4). Die Zuordnung der Maße ist in Abb. 15 dargestellt.

Tabelle 4 : Winkel und Maßangaben für die beiden hergestellten Facettenlinsen.

f_L mm	α_1 °	R_1 mm	α_2 °	R_2 mm	α_3 °	R_3 mm	R_L mm	
200	5,37	8,66	-	-	-	-	14	Linse 1
210	4,32	7,21	7,48	12,48	8,64	14,41	16	Linse 2

Linse 1 ist eine Linse mit 7 Facetten, d.h. ein Zentrumssechseck ist von 6 Facetten umgeben. Linse 2 hat 19 Facetten, wobei zu beachten ist, daß der äußere Kranz von Facetten abwechselnd

verschiedene Anschleifwinkel aufgrund der verschiedenen Entfernungen der Facetten-Mittelpunkte vom Linsenmittelpunkt hat (vgl. Abb. 15).

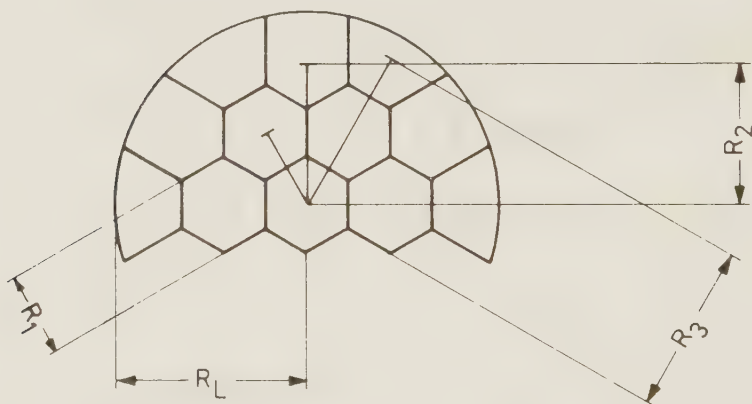


Abb. 15 : Schematische Darstellung einer Facettenlinse mit der Zuordnung der Maßangaben aus Tabelle 4.

3.3.2.2. Herstellung

Bei der technischen Herstellung für Fotoapparate werden Facettenlinsen aus einzelnen kleinen Konvexlinsen zusammengeklebt, wobei das Material oft ein geeigneter Kunststoff ist. Eine solche Herstellungsweise war in den vorhandenen Werkstätten nicht möglich. Aus diesem Grunde wurden die Linsen auf einer Drehmaschine mit einem 10 mm Diamantschleifer hergestellt. Der dreh- und kippbare Arbeitstisch der Drehmaschine konnte

mit einer Genauigkeit von $\pm 0,02^\circ$ auf den Anschleifwinkel eingestellt werden. Mit den oben in Tabelle 4 angegebenen Winkeln wurde dann von innen nach außen aus einer vorge-schnittenen 3 mm starken Fluorkronglasscheibe jede einzelne Facette herausgeschliffen. Anschließend mußte jede Facette noch fünf Polierarbeitsgängen unterzogen werden. Vier Arbeitsgänge bestanden aus Naßschleifen mit Diamantschleifpaste mit stufenweiser Verringerung der Körnung der Paste bis zu $1\text{ }\mu\text{m}$. Anschließend wurde dann noch mit Tonerde (Körnung $0,25\text{ }\mu\text{m}$) und Baumwolltuch nachpoliert. Bei allen diesen Arbeitsgängen mußte ebenso auf die exakte Einstellung der Anschleifwinkel geachtet werden. Das Polieren der Facetten war unbedingt notwendig, hatte aber den Nachteil, daß die Kanten zwischen den Facetten rund und damit breiter poliert wurden. Dies hat dann Intensitätsverluste zur Folge.

3.3.2.3. Wirkung der Facettenlinse gezeigt mit der Infrarot-Fotografie

Die Wirkung der Facettenlinse sollte nun mit Hilfe der Infrarot-Fotografie gezeigt werden. Dazu wurde wieder die Anordnung, die in Abb. 11 gezeigt ist, verwendet. In Abb. 16 sieht man jeweils ein Foto bei Verwendung von Linse 1 und Linse 2. Bei beiden Bildern erkennt man Streifen starker Schwärzung, welche die Abbildungen der erhöhten Intensität am Rande des Querschnittes eines Laserpulses (Abb. 10) sind. Des weiteren kann man bereits mit dem Auge wahrnehmen, daß die Qualität der Intensitäts-Homogenisierung bei Linse 2 wesentlich besser ist.

Bei beiden Bildern, die in der Brennebene der Facettenlinse aufgenommen sind, sollte eigentlich ein exaktes Sechseck erscheinen. Die verwaschenen Begrenzungen werden durch den Fehler bei den Anschleifwinkeln und die dadurch erzeugten Flächenunterschiede zwischen den einzelnen Facetten erhalten. Außerdem führen die abgerundeten Kanten zwischen den Facetten zu unerwünschten Brechungswinkeln.



Abb. 16 : Infrarot-Aufnahmen zweier Laserpulse bei Verwendung von Linse 1 (links) und Linse 2 (rechts).

Einen densitometrischen Schnitt durch die Bilder in Abb. 16 zeigt Abb. 17. Auch hier sieht man die bessere Homogenisierungswirkung von Linse 2. Mit Infrarot-Fotoplatten können keine absoluten Quantenausbeuten gemessen werden. Um Abschätzungen über die fotografierte Intensitätsverteilung machen zu können, muß die Intensität des Pulses so weit abgeschwächt werden, daß das Maximum der Intensität im linearen Bereich der Schwärzungskurve liegt. Bei sehr hoher Intensität nimmt die Schwärzung der Platte nicht mehr linear mit der Anzahl der Photonen zu, sondern erreicht eine Sättigung. Nimmt man in erster Näherung an, daß die fotografierte Inten-

sität proportional zur Anzahl der Photonen ist, so kann man grob einen maximalen Fehler der Homogenisierungswirkung angeben. Darunter soll die maximale Schwankung der Intensität im Bereich des Plateaus ins Verhältnis gesetzt zur Gesamtintensität verstanden werden.

Eine solche Abschätzung liefert für Linse 1 einen Fehler von etwa 30 % und für Linse 2 von etwa 10 %. Die in Abb. 17 gezeigten Densitometerkurven sind charakteristisch für alle Schnittrichtungen. Für die Linse 2 ist in Abb. 17 ein ideales Kastenprofil bezüglich der Schwärzung eingezeichnet. Man erkennt, daß eine ausreichend gleichmäßige Beleuchtung vorhanden ist.

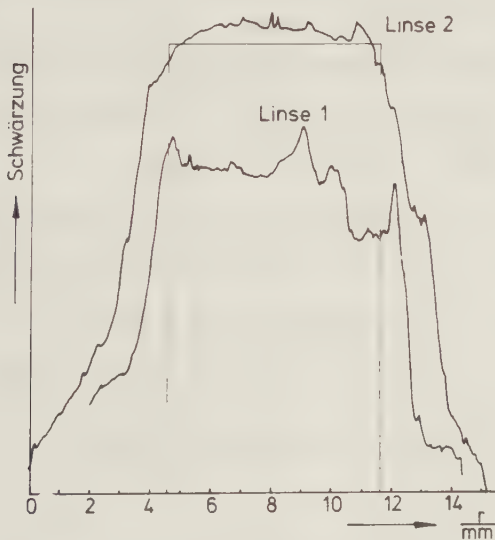


Abb. 17 : Densitometrische Schnitte durch die Infrarot-Aufnahmen aus Abb. 16.

Linse 2 wurde für die Messungen eingesetzt, da im Vergleich zum ursprünglichen Laserprofil (Abb. 10 und 12) eine wesentliche Verbesserung erreicht wurde. Außerdem machen sich nun Streuungen in der ursprünglichen Intensitätsverteilung des Laserpulses hinter der Facettenlinse kaum noch bemerkbar.

3.4. Aufbau einer Regelung für die Probenheizung.

Die Heizung der Probe erfolgt mit einer Strahlungsheizung, die in einem Metallzylinder hinter der Probe am Manipulator angebracht ist. Diese Heizung wurde bisher mit einer Konstantstromquelle betrieben, die keine genaue Regelung erlaubte. Sollten für die Messungen Temperaturen mit einer Genauigkeit von wenigstens 2 K eingestellt werden, so waren entsprechend dem gewünschten Temperaturbereich Wasser- bzw. Ölbadthermostaten oder Kryostaten erforderlich, die das Medium durch die am Manipulator angebrachten Kapillare pumpten.

Um die Probe auf jede gewünschte Temperatur zwischen 110 K und 810 K einstellen und diese konstant halten zu können, bot sich die Verwendung eines Zweipunktreglers mit Rückkopplung an¹⁶⁾¹⁷⁾. Das entsprechende Blockschaltbild sieht man in Abb. 18. Eine solche Regelung zeigt bei entsprechend hoher Schaltfrequenz PID-Verhalten (Proportional-Integral-Differential)¹⁶⁾¹⁸⁾.

In Abb. 19 ist die Temperatur gegen die Zeit bei voller Heizleistung von 36 W (bei 12 V) und gleichzeitiger Einkühlung der Probenhalterung mit flüssigem Stickstoff aufgetragen. Die Temperatur überstreicht dabei den maximal möglichen Bereich.

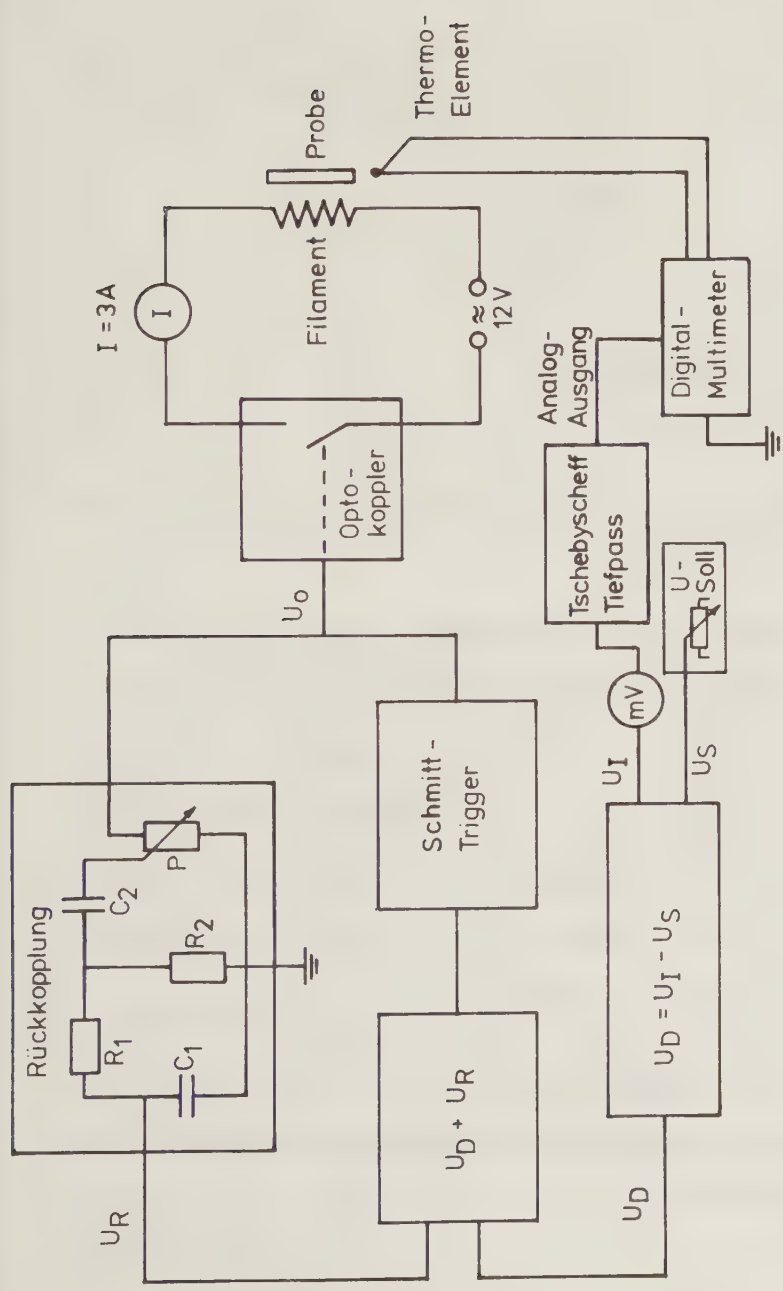


Abb. 18 : Blockschaltbild der Regelung für die Probenheizung.

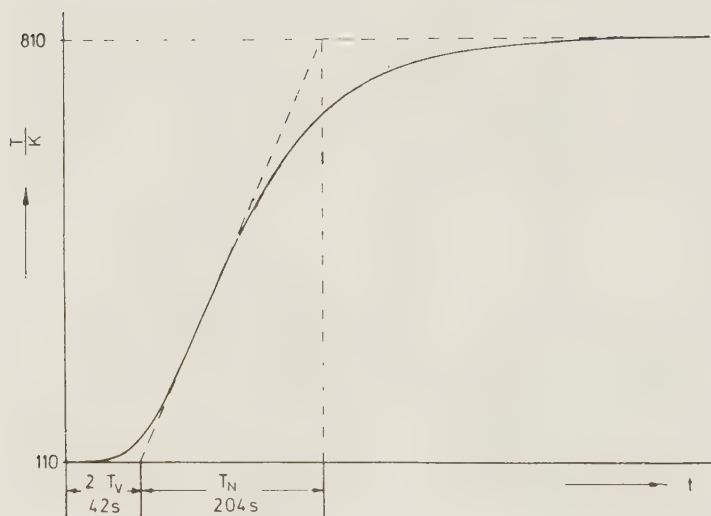


Abb. 19 : Die Temperatur-Zeit-Kurve der Probenheizung bei voller Leistung und gleichzeitiger Einkühlung der Probenhalterung mit flüssigem Stickstoff.

Die Kurve ist proportional der Sprungantwort der gewünschten Regelstrecke. Man kann daraus die charakteristischen Größen T_V (Vorhaltezeit) und T_N (Nachhaltezeit) entnehmen, die zur Abschätzung der Zeitkonstanten (T_1, T_2) der zur Rückkopplung erforderlichen RC-Glieder notwendig sind (Abb. 18).

Gl. (3.16) stellt den Frequenzgang $F(s)$ ¹⁹⁾²⁰⁾ eines Zweipunktreglers mit Rückkopplung näherungsweise dar. In der Regelungstechnik ist der Frequenzgang eine gebräuchliche Darstellungsform einer Regelstrecke.

$$(3.16) \quad F(s) = \frac{T_1 + T_2}{V_1 V_2 (T_1 - T_2)} \cdot \left(1 + s \frac{T_1 T_2}{T_1 + T_2} + \frac{1}{T_1 + T_2} \cdot \frac{1}{s} \right)$$

wobei s komplexe Frequenz

V_1, V_2 Verstärkungsfaktoren

T_1, T_2 Zeitkonstanten

Mittels Gl. (3.16) läßt sich der Zusammenhang zwischen den charakteristischen Größen T_V, T_N und T_1, T_2 bestimmen²¹⁾ :

$$(3.17) \quad T_N = T_1 + T_2 \quad ; \quad T_V = \frac{T_1 T_2}{T_1 + T_2}$$

Da bei der eingebauten Strahlungsheizung die Vorhaltezeit T_V sehr groß ist, war zu befürchten, daß die Sprungantwort kaum noch Informationen über die wirklichen Zeitkonstanten liefert. Die schließlich verwendeten RC-Glieder sind empirisch gefunden worden (Tabelle 5). Man sieht vor allem bei T_1 eine erhebliche Abweichung von der Abschätzung. Außerdem konnte mit dem Rückkopplungspotentiometer P der Verstärkungsfaktor der Rückkopplung verändert werden, was zur Feinabstimmung diente.

Mit den verwendeten Zeitkonstanten kann man weitgehend über dem gesamten Temperaturbereich von 110 K bis 810 K ein sauberes Einlaufen in die gewünschte Temperatur erreichen. Die Schwankungen bei der Konstanthaltung der Temperatur liegen nur noch bei $\pm 0,5$ K, was einer Schwankung von etwa ± 5 μ V Thermospannung entspricht.

Tabelle 5 : Vergleich zwischen abgeschätzten und verwendeten RC-Gliedern.

		T_1 s	R_1 M	C_1 μF	T_2 s	R_2 M	C_2 μF
mit gleichzeitiger Kühlung	abgeschätzt	150	15	10	60	3	20
	verwendet	4005	15	267	38	1,9	20
ohne gleichzeitige Kühlung	abgeschätzt	130	13	10	40	2	20
	verwendet	2310	33	70	38	1,9	20

Der in Abb.18 eingezeichnete Optokoppler dient zur galvanischen Trennung der Heizung und der Regelung. Dies ist notwendig, um die Glühwendel der Strahlungsheizung zukünftig auch für eine Elektronen-Beschuß-Heizung verwenden zu können, bei welcher dann der Heizkreis unabhängig vom Regelkreis auf ein hohes negatives Potential gelegt werden muß.

Zur Messung der Thermospannung (Thermoelement Eisen/Konstantan) wurde ein Digitalmultimeter (Firma Keithley) verwendet. Der Analogausgang dieses Meßgerätes liefert unabhängig vom Meßbereich Spannungen zwischen -2V und +2V. Diese Spannungen wurden als Ist-Spannung (U_I) verwendet. Allerdings war es notwendig, einen Tiefpass einzubauen, da der Ist-Spannung die Netzfrequenz aufmoduliert war, was im Regelkreis den Schmitt-Trigger zum Schwingen brachte. Um dies zu beseitigen, wurde ein Tschebyscheff-Tiefpass mit einer Grenzfrequenz von etwa 30 Hz eingebaut (siehe Abb. 18).

4. Theorien und Temperaturberechnungen

4.1 Theorie für Flugzeitspektren mit einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung der desorbierenden Teilchen (Theorie 1)²²⁾.

Will man Flugzeitspektren berechnen, so kann man in erster Näherung annehmen, daß die adsorbierten Teilchen, die von einer Oberfläche desorbieren, eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung haben. Diese Annahme ist sicher nur dann richtig, wenn die Aufheizung der Oberfläche so langsam erfolgt, daß die Teilchen quasi aus dem Zustand eines thermischen Gleichgewichtes desorbieren. Ein solcher Zustand entspricht der Vorstellung eines mobilen "Sees" aus Adsorbatteilchen auf der Oberfläche, die keine lateralen Wechselwirkungen haben. Aus diesem "See" würde dann die Desorption erfolgen.

Nach Wedler et al.²³⁾ wurde eine differentielle Adsorptionswärme für Kohlenmonoxid auf Eisenfilmen kalorimetrisch bestimmt. Diese Messungen ergaben Adsorptionswärmen von bis zu 150 kJmol^{-1} . Bei solchen Adsorptionswärmen ist nicht zu erwarten, daß keine, oder eine gegenüber kT vernachlässigbare Aktivierungsenergie der Desorption vorliegt. Man kann also annehmen, daß durch die Kinetik der Desorption die gemessenen Flugzeitspektren von einer Theorie, die von einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung ausgeht, abweichen. Die erwarteten Abweichungen werden anhand von Messungen in Kapitel 5. bestätigt werden.

Bei der Herleitung eines Flugzeitspektrums, bei dem ein Detektorsignal $\frac{dN_{\text{reg}}(t)}{dt}$ in Abhängigkeit von der Flug-

zeit gemessen wird, muß man zunächst von Gl. (4.1) ausgehen:

$$(4.1) \quad \frac{dN_{\text{reg}}(t)}{dt} = \int_F j_{\text{reg}}(\underline{r}, t) dF$$

wobei $j_{\text{reg}}(\underline{r}, t)$ die Teilchenstromdichte zur Zeit t am Ort $\underline{r}$ auf dem Detektor und F die Durchtrittsfläche des Detektors darstellt. $j_{\text{reg}}(\underline{r}, t)$ ist gegeben durch Gl. (4.2) :

$$(4.2) \quad j_{\text{reg}}(\underline{r}, t) \sim \int i(\underline{v}) \underline{v} f(\underline{r}, \underline{v}, t) d^3\underline{v}$$

$f(\underline{r}, \underline{v}, t)$ ist die Verteilungsfunktion, die die Wahrscheinlichkeit angibt, ein Teilchen im Volumenelement um $\underline{r}$ mit den Geschwindigkeiten $d^3\underline{v}$ um $\underline{v}$ anzutreffen. Die Funktion $i(\underline{v})$ gibt die Empfindlichkeit des Detektors in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit $\underline{v}$ an. Wenn nun die Teilchen in den Halbraum über der Probe desorbiert sind, muß die Verteilungsfunktion folgender kinetischer Gleichung genügen:

$$(4.3) \quad \frac{Df}{Dt} = \left[\frac{\partial}{\partial t} + \underline{v} \frac{\partial}{\partial \underline{r}} + \frac{\underline{F}}{m} \frac{\partial}{\partial \underline{v}} \right] f(\underline{v}, \underline{r}, t) = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{qu}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{ko}}$$

Die linke Seite der Gl. (4.3) stellt die hydrodynamische Zeitableitung $\frac{D}{Dt}$ dar. Der Term $\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{qu}}$ ist der Quellterm, der für Teilchen gilt, die in die Gasphase durch die Desorption gelangen. Der zweite Term auf der rechten Seite von Gl. (4.3) $\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{ko}}$ steht für die Änderung der Verteilungsfunktion, welche durch die Stöße der Gasteilchen untereinander erzeugt wird. Letzter Term wird unter der Annahme, daß die Gasteilchen selbst kurz

nach der Desorption bereits eine geringe Stoßrate haben, vernachlässigt. Dadurch erhält man für die Verteilungsfunktion $f(\underline{v}, \underline{r}, t)$ folgenden Ansatz:

$$(4.4) \quad f(\underline{r}, \underline{v}, t) \sim \int_0^t d\tau \frac{\partial n(\underline{v}, \tau)}{\partial \tau} g(\underline{r} - \underline{v}(t-\tau))$$

Dabei ist $n(\underline{v}, \tau)$ eine Funktion, die angibt, wieviele Teilchen zur Zeit τ die Geschwindigkeit $\underline{v}$ haben. Die Funktion $g(\underline{r} - \underline{v}(t-\tau))$ ist nur in einem Bereich von wenigen Angström über der Oberfläche ungleich Null. Nimmt man eine quadratische Senderfläche S von der desorbiert wird, mit der Kantenlänge b an, so kann man für $g(\underline{r})$ schreiben:

$$(4.5) \quad g(\underline{r}) \sim \delta(z) \theta(b-|x|) \theta(b-|y|)$$

Hier ist $\delta(z)$ eine Deltafunktion, wobei die Koordinate z an der Oberfläche gleich Null und größer Null in Richtung des Detektors ist. Die beiden Funktionen θ sind Einschaltfunktionen, die nur im Bereich der Senderfläche S gleich eins und sonst gleich Null sind. Verknüpft man nun die Gleichungen (4.5), (4.4), (4.2) und (4.1), so erhält man Gl. (4.6) :

$$(4.6) \quad \frac{dN_{\text{reg}}(t)}{dt} \sim \int_0^t d\tau \int d^3\underline{v} \, I(\underline{v}) \frac{\partial n(\underline{v}, t-\tau)}{\partial t} \cdot \int_F g(\underline{r}-\underline{v}\tau) \, \underline{v} \, dF$$

Bei der verwendeten Meßanordnung waren b und die entsprechende Abmessung des Detektors sehr viel kleiner als der Abstand l

zwischen der Probe und dem Detektor. Dies hat zur Folge, daß $\underline{v} \cdot d\underline{F} = \frac{1}{\tau} \cdot dF$ ist. Damit wird das Integral über F in Gl. (4.6) gleich $F \frac{1}{\tau}$. Für den Differentialquotienten $\frac{\partial n(\underline{v}, t)}{\partial t}$ erhält man unter Berücksichtigung einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung Gl. (4.7):

$$(4.7) \quad \frac{\partial n(\underline{v}, t)}{\partial t} \sim v_z \left(\frac{m}{2 \cdot kT} \right)^{3/2} \exp \left(\frac{-mv^2}{2 kT} \right) \delta(t)$$

$$\text{wobei } v_z = |\underline{v}| \cdot \cos \theta$$

und θ der Winkel zur Oberflächennormalen.

Die Deltafunktion $\delta(t)$ beschreibt dabei den zeitlich punktförmigen Verlauf der Desorption im Vergleich zur Flugzeit.

Mit Gl. (4.7) wird Gl. (4.6) lösbar und es ergibt sich für den registrierten Teilchenstrom Gl. (4.8) :

$$(4.8) \quad \frac{dN_{\text{reg}}(t)}{dt} \sim i(\underline{v}) \left(\frac{t_0}{t} \right)^5 \exp \left[- \left(\frac{t_0}{t} \right)^2 \right] \cos \theta$$

Die Größe t_0 steht im Zusammenhang mit der thermischen Geschwindigkeit $\bar{v}$, die entsprechend Gl. (4.9) definiert ist :

$$(4.9) \quad \bar{v} = \frac{1}{t_0} = \sqrt{\frac{2 \cdot kT}{m}}$$

Die Temperatur T kann als die maximale Oberflächentemperatur der Probe betrachtet werden, wenn die Desorption nicht vor Erreichen des Temperaturmaximums an der Oberfläche stattfindet ¹⁾. Bei sehr großen Laserintensitäten nimmt die thermische Geschwindigkeit nicht mehr zu, sondern erreicht einen Sättigungswert ²⁾.

Dann läßt die Temperatur T also keine Rückschlüsse auf die Oberflächentemperatur mehr zu.

Berücksichtigt man noch, daß der Detektor ein Ionisator ist, so erhält man für $i(\underline{v})$ in Gl. (4.8) eine Proportionalität zu v^{-1} . $i(\underline{v})$ eingesetzt in Gl. (4.8) liefert Gl. (4.10) :

$$(4.10) \quad \frac{dN_{\text{reg}}(t)}{dt} \sim \left(\frac{t_0}{t} \right)^4 \exp \left[- \left(\frac{t_0}{t} \right)^2 \right] \cos \theta$$

Aus Flugzeitspektren läßt sich relativ einfach die Zeit t_m , die zum Maximum des Signals gehört, bestimmen. Der Zusammenhang zwischen t_m und t_0 für Gl. (4.10) zeigt Gl. (4.11) :

$$(4.11) \quad t_m = \frac{t_0}{\sqrt{2}}$$

Bei der Herleitung der Gleichungen bis zu Gl. (4.10) wurden die Proportionalitäts- und Normierungskonstanten nicht spezifiziert. Der Grund dafür ist, daß eine quantitative Messung des Teilchenstromes nicht möglich ist. Man weiß zwar, daß die Empfindlichkeit eines Ionisators proportional zu v^{-1} (s.o.) ist, aber die Proportionalitätskonstante ist nicht bekannt. Um diese zu erhalten, müßte die Meßanordnung geeicht werden. Für eine Eichung aber müßte ein Gasstrahl bekannter Teilchenstromdichte mit einer Maxwell-Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung in den Ionisator geschickt werden, und es müßte verhindert werden, daß Teilchen auf Umwegen (z.B. durch Wandstöße) in den Ionisator gelangen. Dies wurde versucht, indem die Wandungen der Rohrblende (siehe Kapitel 3.2.) mit flüssi-

gem Stickstoff eingekühlt wurden und dann ein stationärer Gasdruck in der Apparatur eingestellt wurde. Die Pumpleistung der kalten Wände der Rohrblende reichte aber nicht aus, um einen meßbaren Gasstrahl in den Ionisator zu bekommen. Versuchte man dann, den Gasdruck in der Apparatur weiter zu erhöhen, waren die kalten Wände sehr schnell gesättigt und im Ionisator war ein rapider Druckanstieg zu beobachten. Quantitative Aussagen bezüglich der Oberflächenbedeckung sind mit einer solchen Meßanordnung also nicht möglich. Außerdem machen auch die systematischen Abweichungen der Signalform von einer Signalform entsprechend Gl. (4.10) (siehe Kapitel 5.3.3.) quantitative Aussagen fraglich.

4.2. Phänomenologische Theorie für Flugzeitspektren (Theorie 2) und deren Anwendung.

4.2.1. Theorie 2²⁴⁾

Man geht von einer Oberfläche aus, die mit Gas bedeckt ist. Zum Zeitpunkt $t=0$ wird die Oberfläche nun plötzlich auf eine höhere Temperatur gebracht. Daraufhin desorbiert das adsorbierte Gas und wird in einem Detektor in Abhängigkeit von der Flugzeit analysiert $\frac{dN_{\text{reg}}(t)}{dt}$. Um den Desorptionsvorgang als stationären Markov-Prozeß betrachten zu können, der dann einer Master-Gleichung genügt, muß man folgende Annahmen machen. Zum einen müssen die lateralen Wechselwirkungen der adsorbierten Teilchen sehr klein sein. Zum anderen muß die Teilchendichte nach der Desorption klein sein, so

daß die Anzahl der Stöße zwischen den Gasteilchen auf dem Flugweg vernachlässigt werden kann.

Unter diesen Annahmen genügt es, von einer Ein-Teilchen-Verteilungsfunktion $n(\underline{k}, t)$ auszugehen. Man kann dann folgende Master-Gleichung aufstellen:

$$(4.12) \quad \frac{\partial}{\partial t} n(\underline{k}, t) = \sum_{\underline{k}'} W(\underline{k}, \underline{k}') n(\underline{k}', t) - W(\underline{k}', \underline{k}) n(\underline{k}, t)$$

Wobei $W(\underline{k}, \underline{k}')$ die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit darstellt, d.h. die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen vom Zustand $\underline{k}'$ in $\underline{k}$ übergeht. $\underline{k}$ stellt die Quantenzahl des Zustandes dar. Für ein freies Teilchen wäre $\hbar \underline{k}$ dessen Impuls mit dem Wellenvektor $\underline{k}$ bezogen auf das Kontinuum. Die Funktion $n(\underline{k}, t)$ ist die Besetzungsfunktion, die angibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Zustand mit der Quantenzahl $\underline{k}$ zur Zeit t besetzt ist.

Will man Gl. (4.12) auf die Chemisorption²⁵⁾ anwenden, so muß man Vereinfachungen machen, da das Verständnis der mikroskopischen Dynamik bei der Desorption aus Chemisorbaten ungenügend ist. Zunächst muß man den Impulsansatz der Master-Gleichung in einen Ansatz mit energetischen Besetzungsfunktionen umwandeln. Man erhält dann Gl. (4.13), die auch schon von anderen Autoren²⁶⁾²⁷⁾ verwendet wurde.

$$(4.13) \quad \frac{\partial}{\partial t} n(E, t) = \int dE' \cdot g(E') W(E, E') n(E', t) - \int dE' \cdot g(E') W(E', E) n(E, t)$$

Wobei n hier ebenso die Besetzungswahrscheinlichkeit und W die Übergangswahrscheinlichkeit darstellen. $g(E)$ ist die Zustandsdichte, die eingeführt werden muß, da die chemisorbierten Teilchen jede Energie zwischen $-V_0$ (Potentialtopftiefe) und Null haben dürfen. Für schnelle Desorptionsvorgänge allerdings kann die Zustandsdichte $g(E)$ als konstant angenommen werden.

Will man die Anzahl der pro Zeiteinheit desorbierenden Teilchen $\frac{dN(t)}{dt}$ wissen, so erhält man aus Gl. (4.13) Gl. (4.14) :

$$(4.14) \quad \frac{dN(t)}{dt} = \text{const.} \cdot t^{-4} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \underbrace{\int_{-V_0}^0 dE' \cdot g(E) W\left(E = \frac{m}{2} \left(\frac{L}{t}\right)^2, E'\right)}_{= I}$$

wobei m die Masse der Teilchen
und L deren Flugweg ist.

In der Konstanten stecken Informationen über die Dynamik des Desorptionsprozesses und ebenso über den verwendeten Detektor, wenn $\frac{dN(t)}{dt}$ gleich dem registrierten Teilchenstrom $\frac{dN_{\text{reg}}(t)}{dt}$ sein soll. Da für die Messungen ein Quadrupolmassenspektrometer mit Ionisator verwendet wurde, kann man für die Ionisierungswahrscheinlichkeit im Detektor eine umgekehrte Proportionalität zur Teilchengeschwindigkeit annehmen²²⁾²⁸⁾ (siehe Kapitel 4.1). Dies führt dazu, daß vor dem Integral in Gl. (4.14) t^{-3} statt t^{-4} steht :

$$(4.14a) \quad \frac{dN_{\text{reg}}(t)}{dt} = \text{const.} \cdot t^{-3} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \cdot I$$

Nimmt man einen gaußförmigen Ansatz für die Übergangswahrscheinlichkeit W , so erhält man Gl. (4.15) :

$$(4.15) \quad W(E', E) = W_0 |E' - E|^n \exp - \frac{(E - E' - \Delta)^2}{4 \Delta kT} \quad ; \quad -V_0 < E$$

In ihr berücksichtigt der Term $|E' - E|^n$, daß, wie es bei phononinduzierten Desorptionsprozessen der Fall ist, in der Übergangswahrscheinlichkeit $W(E', E)$ für $E = E'$ ein "Loch" ($n=2$) sein kann. Das würde bedeuten, daß die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang eines Zustandes in sich selbst Null ist. Die Größe Δ stellt den durchschnittlichen Energieübertrag auf ein Teilchen pro Übergang dar. Mit Gl. (4.15) und unter Berücksichtigung der Ionisierungswahrscheinlichkeit (s.o.) erhält man für das Integral I in Gl. (4.14) :

$$(4.16) \quad I = 2 W_0 (wkT)^{n+1} \int_a^b (2z+w)^n e^{-z^2} dz$$

Dabei wurde die Substitution $z = \frac{E - E' - \Delta}{2 \sqrt{\Delta kT}}$ verwendet, was

zu den neuen Integrationsgrenzen a und b (Gl. (4.17)) führt.

Als vereinfachende Hilfsvariablen wurden v , w und t eingeführt.

$$(4.17) \quad \begin{aligned} (a) \quad a &= \frac{1}{2w} \left(\frac{t_0}{t} \right)^2 - \frac{w}{2} \\ (b) \quad b &= \frac{1}{2w} \left(\frac{t_0}{t} \right)^2 + \frac{w}{2} \left(\frac{v}{w^2} - 1 \right) \\ (c) \quad v &= \frac{V_0}{kT} \end{aligned}$$

$$(d) \quad w^2 = \frac{\Delta}{kT}$$

$$(4.17) \quad (e) \quad t_0 = \frac{L}{\bar{v}}$$

$$(f) \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (\text{Thermische Geschwindigkeit, siehe Kapitel 4.1., Gl. (4.9)})$$

Das Integral I wurde von $n=0$ bis $n=3$ (ganzzahlig) in der Veröffentlichung²⁵⁾ gelöst. Gl. (4.18) zeigt die Lösung von I für $n=0$ bis $n=4$ eingesetzt in Gl. (4.14a) :

$$(4.18) \quad \begin{aligned} \frac{dN_{\text{reg}}(t)}{dt} = & \text{const.} \cdot t^{-3} \exp \left[- \left(\frac{t_0}{t} \right)^2 \right] \cdot \left[\left(1 + \frac{n(n-1)}{w^2} \right. \right. \\ & + \left. \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2w^4} \right) \cdot (\text{erfc}(a) - \text{erfc}(b)) + \frac{2n}{\sqrt{\pi} w} \cdot \\ & \cdot \left(e^{-a^2} - e^{-b^2} \right) + \left(\frac{2n(n-1)}{w^2 \sqrt{\pi}} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{w^4 \sqrt{\pi}} \right) \cdot \\ & \cdot \left(ae^{-a^2} - be^{-b^2} \right) + \frac{4n(n-1)(n-2)}{3w^3 \sqrt{\pi}} \left((1+a^2)e^{-a^2} - \right. \\ & \left. \left. - (1+b^2)e^{-b^2} \right) + \frac{2n(n-1)(n-2)(n-3)}{3 \sqrt{\pi} w^4} \left(a^3 e^{-a^2} - b^3 e^{-b^2} \right) \right] \end{aligned}$$

gültig für $n = 0, \dots, 4$.

Für einen gaußförmigen Ansatz ohne "Loch" in der Übergangswahrscheinlichkeit erhält man aus Gl. (4.18) Gl. (4.19) :

$$(4.19) \quad \frac{dN_{\text{reg}}(t)}{dt} = \text{const.} \cdot t^{-3} \exp \left[- \left(\frac{t_0}{t} \right)^2 \right] [\text{erfc}(a) - \text{erfc}(b)]$$

Will man nun in Gl. (4.18) die Winkelabhängigkeit der Desorption berücksichtigen, so läßt sich unter der Annahme eines mobilen Adsorbates ein einfacher Ansatz machen. Zunächst multipliziert man Gl. (4.18) entsprechend dem Knudsenschen Kosinusgesetz²⁹⁾, das für nicht aktivierte Desorptionsvorgänge gültig ist, mit $\cos \theta$. Der Winkel θ soll dabei von der Oberflächennormalen aus gemessen werden. Da aber hier Abweichungen von einer einfachen Kosinusverteilung aufgrund der aktivierten Desorption zu erwarten sind, muß man folgenden Ansatz verwenden. Ausgehend von einem mobilen Adsorbat kann man annehmen, daß die zur Oberfläche parallele Impulskomponente der desorbierenden Teilchen während des Desorptionsprozesses erhalten bleibt. Damit erhält man für die Energie der desorbierenden Teilchen, aufgespalten in die Energie senkrecht ($E_{\perp}$) und parallel ($E_{\parallel}$) zur Oberfläche, die Zusammenhänge in Gl. (4.20) :

$$(4.20) \quad E = E_{\perp} + E_{\parallel} \quad \text{wobei } E_{\parallel} = E \sin^2 \theta \\ \text{und } E_{\perp} = E \cos^2 \theta$$

Setzt man nun statt E und E' in Gl. (4.14) $E_{\perp}$ und $E'_{\perp}$ ein, so erhält man für a und b (Gl. (4.17)) :

$$(4.21) \quad a(\theta) = \frac{1}{2w} \left(\frac{t_0}{t} \right)^2 \cos^2 \theta - \frac{w}{2} \quad \text{und} \\ b(\theta) = \frac{1}{2w} \left(\frac{t_0}{t} \right)^2 \cos^2 \theta - \frac{w}{2} \left(\frac{v}{w^2} - 1 \right)$$

Um jetzt die Theorie 2 mit den gemessenen Flugzeitspektren vergleichen zu können, muß man für gegebenes n die vier Parameter v, w, t_0 und die Konstante $\text{const.}'$ anpassen.

4.2.2. Anwendung und Anpassung

Die im vorangegangenen Kapitel dargestellte Theorie 2 (Gl. (4.18)) soll nun mit gemessenen Flugzeitspektren verglichen werden. Dazu müssen insgesamt fünf Parameter angepaßt werden. Zu diesem Zweck wurde ein geeignetes Optimierungsprogramm gesucht, das die Theorie an die Messung anpasst, wobei die Abweichungen zwischen beiden minimal werden sollen. Für solche Optimierungsverfahren wird der Begriff "Hill-Climbing-Methode" verwendet³⁰⁾. Dies bedeutet das Aufsteigen zum Maximum bzw. das Absteigen zum Minimum einer Ergebnisfläche im mehrdimensionalen Variablenraum bis zum Erreichen eines Abbruchkriteriums. Die "Hill-Climbing-Methoden" lassen sich in drei Gruppen unterteilen, nämlich a) Such-, b) Gradienten- und c) Newton-Methoden. Bei den Suchmethoden (a)) muß nur die Zielfunktion, bei den beiden anderen auch deren erste (b)) bzw. erste und zweite Ableitung (c)) bekannt sein. Da von Gl. (4.18) keine analytische Ableitung gebildet werden kann, muß man also eine Suchmethode verwenden. Es bietet sich die Simplex-Methode³¹⁾ an, die für experimentelle Optimierung entwickelt wurde und die einen einfachen Algorithmus und hohe Effektivität aufweist.

Die Simplex-Methode soll nun kurz für den zweidimensionalen Fall erläutert werden, d.h. für eine Funktion mit zwei ($m=2$) anzupassenden Parametern. Es wird ein Simplex aus drei ($m+1$) Punkten aufgespannt (Startsimplex). Im zweidimensionalen Fall

ist dies also ein Dreieck. Dann wird der schlechteste (größte) Funktionswert gesucht und ein neuer Simplex dadurch gebildet, daß man diese Ecke am Schwerpunkt der verbleibenden zwei (m) Ecken spiegelt. Dies wird so lange ausgeführt, bis der Simplex rotiert, d.h. in der Nähe eines Minimums³²⁾ nicht mehr vorankommt. Dann wird die Größe des Simplex halbiert und das Verfahren bis zur Erfüllung eines Abbruchkriteriums fortgeführt.

Ein Nachteil dieses Verfahrens ist, daß ein in einem schmalen Teil der Funktionsfläche kontrahierter Simplex nicht mehr expandierbar ist und damit nur noch sehr langsam vorankommt. Um diesen Nachteil der Simplex-Methode zu beseitigen, wurde das modifizierte Verfahren nach Nelder und Mead³²⁾ verwendet. Nach dieser Methode werden Reflexions- ($\alpha > 0$), Expansions- ($0 < \beta < 1$) und Kontraktionskoeffizienten ($\gamma > 1$) eingeführt. Diese Koeffizienten bewirken kein starres Voranschreiten des Simplex, sondern eine Anpassung an das jeweilige Verhalten der Funktion. Eine Rotation kann also ebenso wie eine zu starke Kontraktion des Simplex ausgeschlossen werden. In Abb. 20 sieht man das Flußdiagramm des Unterprogrammes SIMPNM³³⁾ des modifizierten Simplex-Verfahrens. Als Abbruchkriterien dienen hier entweder eine maximale Anzahl von Funktionsberechnungen, oder eine minimale Standardabweichung der Funktionswerte. Als Funktionswert wird hier die Summe der Fehlerquadrate zwischen Messung und verwendeter Theorie eingegeben. Zur Aufarbeitung eines Meßsignals mit dem Unterprogramm SIMPNM diente das Programm SBKWTN4⁶²⁾. Abb. 21 zeigt den prinzipiellen Aufbau des Programmes. Nach dem Vereinbarungsteil wird der Startsimplex und ein Flugzeitspektrum bestehend aus 2000 Punkten eingelesen.

Im Unterprogramm GRUND wird die Grundlinie des Spektrums bestimmt und anschließend mit ZERO das Triggersignal festgestellt. Dann wird mit FMAX das Maximum der Meßkurve bestimmt und in SIGNORM darauf normiert. Jetzt können die Daten im Unterprogramm SIMPNM verwendet werden. Die vom SIMPNM aufgerufene Funktion ZIELF liefert sofort die Summe der Fehlerquadrate (s.o.). Bei der Anpassung der Theorie mit dem Programm SBKWTN4 wurde von verschiedenen Startsimplexen ausgegangen, um sicherzustellen, daß das Suchprogramm in keinem Nebenminimum geblieben ist. Das Abbruchkriterium bzw. die Standardabweichung muß also ausreichend gewählt werden, um derartige Effekte ausschließen zu können. Die verwendeten Koeffizienten waren:
 $\alpha = 1$, $\beta = 0,5$ und $\gamma = 2$.

Nach erfolgter Anpassung werden die gefundenen Parameter in ein weiteres Programm (CBMSWTN) eingegeben, das die Funktionswerte der Theorie berechnet und in einer Form angibt, die für den verwendeten Kleinrechner (CBM 4032) geeignet ist. Außerdem wird noch das Maximum der angepaßten Kurve übergeben. Ein weiteres Programm (LITD/SV-CYBER) für den Kleinrechner kann dann die originale Meßkurve und die angepaßte Kurve im richtigen Maßstab auf dem Plotter übereinander zeichnen (siehe Kapitel 3.1.). Solche Zeichnungen sieht man in Abb. 33 (Kapitel 5.3.3.) und Abb. 39 (Kapitel 5.4.3.).

4.3. Temperaturberechnungen mit Hilfe der Wärmediffusionsgleichung.

4.3.1. Lösung der Wärmediffusionsgleichung und das Verfahren zu deren numerischer Integration.

Will man Temperaturberechnungen für die Aufheizung von Festkörpern durch Laserbeschuß ausführen, muß man eine Lösung der Wärmediffusionsgleichung (Gl. (4.22))³⁴⁾ suchen.

$$(4.22) \quad \nabla j(\underline{r}, t) + \dot{\vartheta}_E(\underline{r}, t) = A(\underline{r}, t)$$

∇ ist die Ableitung nach der Ortskoordinate.

Die Funktion $A(\underline{r}, t)$ ist der Quellterm, der die Energie pro Volumeneinheit und pro Zeiteinheit, die im Festkörper am Ort $\underline{r}$ und zur Zeit t erzeugt wird, darstellt. $j(\underline{r}, t)$ ist die Energiestromdichte und $\vartheta_E(\underline{r}, t)$ die Energiedichte. Für $j(\underline{r}, t)$ setzt man das Fourier-Gesetz ein :

$$(4.23) \quad j(\underline{r}, t) = -K \nabla T(\underline{r}, t)$$

wobei K die Wärmeleitzahl und T die Temperatur ist.

Für $\vartheta_E(\underline{r}, t)$ setzt man Gl. (4.24) :

$$(4.24) \quad \vartheta_E(\underline{r}, t) = \vartheta c T(\underline{r}, t)$$

wobei ϑ die Dichte und c die spezifische Wärmekapazität ist.

Gl. (4.23) und Gl. (4.24) eingesetzt in Gl. (4.22) und differenziert ergibt Gl. (4.25) :

$$(4.25) \quad - \frac{dK}{dT} (\nabla T)^2 - K \nabla^2 T + \frac{dC}{dT} \dot{T} T + C \dot{T} = A \quad \text{mit } C = \rho c$$

(a) (b) (c) (d)

Um eine Lösung für Gl. (4.25) zu erhalten, muß man die Terme (a) und (c) vernachlässigen. Daß dies gerechtfertigt ist, wird später anhand der Berechnungen durch eine Abschätzung gezeigt. Gl. (4.25) vereinfacht sich also zu Gl. (4.26) :

$$(4.26) \quad - K \nabla^2 T(\underline{r}, t) + C \dot{T}(\underline{r}, t) = A(\underline{r}, t) \quad ; \quad \underline{r} = \begin{pmatrix} r \\ z \end{pmatrix}$$

Eine Lösung für $T(r, z, t)$ gibt Bechtel³⁵⁾ an. Die Koordinate z steht für die Tiefe im Festkörper, wobei z an der Oberfläche gleich Null und positiv im Festkörper ist, r ist die Koordinate an der Festkörperoberfläche, mit r gleich Null im Zentrum des Lasers.

Um einen lösbaren Zusammenhang zu erhalten, muß man noch eine Vernachlässigung machen. Die Strahlungsverluste der Wärme können nicht berücksichtigt werden, da sonst nach dem Stephan-Boltzmannschen Gesetz (Gl. (4.27)) die Temperatur in ihrer vierten Potenz in die Berechnungen eingeht. Dies würde große mathematische Probleme schaffen.

$$(4.27) \quad (a) \quad C \dot{T}(\underline{r}, t)_{z=0} = \sigma \cdot \epsilon_E (T^4 - T_\infty^4) \approx 0$$

wobei σ Stephan-Boltzmannsche Strahlungskonstante
und ϵ_E Emissionsvermögen

$$(b) \quad T_\infty = T(z \rightarrow \infty, t)$$

Die Temperatur in Gl. (4.27) stellt dabei die Umgebungstemperatur der Probe bzw. die Probentemperatur vor dem Laserbeschuß dar. Die folgende Abschätzung¹⁾³⁶⁾ zeigt, daß eine Vernachlässigung von Strahlungsverlusten gerechtfertigt ist. Bei einer Oberflächentemperatur von 2000 K sind unter der Annahme eines idealen schwarzen Strahlers ($\epsilon_E = 1$) die Strahlungsverluste in der Größenordnung von 100 Wcm^{-2} . Verglichen dazu sind die eingestrahlenen Intensitäten ($10^6 - 10^7 \text{ Wcm}^{-2}$) sehr groß.

Nach Bechtel ist die Lösung von Gl. (4.26) unter der genannten Vereinfachung Gl. (4.28) :

$$\begin{aligned}
 \Delta T(r, z, t) = & \int_{-\infty}^t dt' \int_0^{\infty} r' dr' \int_0^{2\pi} d\varphi' \int_0^{\infty} dz' \frac{k}{4\pi K(t-t')^{3/2}} \\
 (4.28) \quad & \cdot \exp\left(-\frac{r^2 + r'^2 + 2rr' \cos \varphi'}{4K(t-t')}\right) \cdot \left[\exp\left(-\frac{(z-z')^2}{4K(t-t')}\right) \right. \\
 & \left. + \exp\left(-\frac{(z+z')^2}{4K(t-t')}\right) \right] \cdot \frac{A(r', z', t')}{K}
 \end{aligned}$$

Die Temperaturdifferenz $\Delta T(r, z, t)$ zur Zeit t an einem Ort, der durch r und z festgelegt ist, wird durch die Wärmeproduktion der Quelle $A(r', z', t')$ zur Zeit t' am Ort, bestimmt durch r' und z' , erzeugt. Mittels der Methode der Green'schen Funktionen erhielt Bechtel Gl. (4.28).

Für einen Quellterm $A(r, z, t)$ bei Laserbeschuß kann das Absorptionsgesetz verwendet werden :

$$(4.29) \quad A(r, z, t) = I_m (1-R) \alpha \exp(-\alpha z) \cdot f(r) \cdot q(t)$$

wobei I_m maximale Laserintensität

R Reflexionsgrad

α Absorptionskoeffizient

und $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$; k imaginärer Brechungsindex
 λ Wellenlänge des Lichtes

Die Funktion $f(r)$ stellt die radiale Laserverteilung dar und $q(t)$ die zeitliche. Sowohl für $f(r)$ als auch für $q(t)$ lassen sich Gaußkurven verwenden :

$$(4.30) \quad (a) \quad f(r) = \exp \left[- \left(\frac{ar}{d} \right)^2 \right] ; \quad a = 0 \text{ oder } 1$$

$$(b) \quad q(t) = \exp \left[- \left(\frac{t'}{\tau} \right)^2 \right]$$

Die Größen d und τ stellen jeweils die halbe Breite der Funktionen $f(r)$ und $q(t)$ dar, bei welchen die Funktionswerte $1/e$ betragen. Der Parameter a in Gl. (4.30a) wurde eingeführt, um für $a=1$ mit einer Gaußkurve und für $a=0$ mit einem Kastenprofil bezüglich der Intensität (vergleiche Kapitel 3.3.) rechnen zu können.

Gl. (4.28) wird dann unter Verwendung von Gl. (4.29) und Gl. (4.30) über die Variablen r' , φ' und z' integriert. Dabei wird folgende Koordinatentransformation verwendet:

$$(4.31) \quad \int_0^{\infty} \underline{r}' d\underline{r}' \int_0^{2\pi} d\varphi' = \int_{-\infty}^{+\infty} dx dy \quad \text{mit } \underline{r}' = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

Dies ist notwendig, um eine analytische Lösung des Integrals zu ermöglichen.

Unter Verwendung von Gl. (4.31) ergibt die Integration von Gl. (4.28) dann Gl. (4.32) :

$$(4.32) \quad \Delta T(r, z, t) = \frac{K(1-R) I_m \alpha}{2 K} \int_{-\infty}^t dt' \frac{d^2}{a \cdot 4 K (t-t') + d^2} \cdot$$

$$\cdot \exp \left(- \frac{t'^2}{\tau^2} \right) \cdot \exp \left(\frac{- a \cdot r^2}{a \cdot 4 K (t-t') + d^2} \right) \cdot$$

$$\cdot \left\{ \exp \left[\alpha^2 K (t-t') - z \alpha \right] \cdot \operatorname{erfc} \left[\frac{2 K \alpha (t-t') - z}{2 \sqrt{K (t-t')}} \right] + \right.$$

$$\left. + \exp \left[\alpha^2 K (t-t') + z \alpha \right] \cdot \operatorname{erfc} \left[\frac{2 K \alpha (t-t') + z}{2 \sqrt{K (t-t')}} \right] \right\}$$

wobei die Wärmeleitfähigkeit $K = K_g c$ ist und

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-z^2} dz \quad \text{die komplementäre Errorfunktion}$$

Die Integration über t' kann nicht mehr analytisch durchgeführt werden und muß deshalb numerisch erfolgen. Zunächst werden zur Vereinfachung folgende Substitutionen vorgenommen:

$$(4.33) \quad \epsilon = \frac{t-t'}{\tau} \quad \text{und} \quad \theta = \frac{t}{\tau}$$

Mit Gl. (4.33) erhält man dann aus Gl. (4.28) :

$$\Delta T(r, z, \theta) = \frac{K(1-R) I_m \alpha}{2 K} \int_0^{\infty} d\epsilon \frac{d^2}{4 a x + d^2} \cdot \exp [-(\theta - \epsilon)^2] \exp \left(\frac{-a r^2}{4 a x + d^2} \right) \cdot$$

(4.34)

$$(F) \quad \left\{ \begin{array}{l} \cdot \left[\exp (\alpha^2 x - z \alpha) \operatorname{erfc} \left(\frac{2 \alpha x - z}{2 x} \right) + \right. \\ \left. + \exp (\alpha^2 x + z \alpha) \operatorname{erfc} \left(\frac{2 \alpha x + z}{2 x} \right) \right] \end{array} \right.$$

mit $x = K \tau \epsilon$

Der Term (F) in Gl. (4.34) ist für $\epsilon = 0$ nicht definiert, zeigt aber Konvergenz für $\epsilon \rightarrow 0$:

$$(4.35) \quad \lim_{\epsilon \rightarrow 0} F = 2 \cdot \exp(-\alpha z)$$

Gl. (4.35) kann für den Fall $\epsilon = 0$ bei der numerischen Integration verwendet werden.

Der Term (F) läßt sich bei der numerischen Integration von Gl. (4.34) für bestimmte Argumente nicht berechnen. Der verwendete Rechner (CYBER 845) hat einen Rechenbereich³⁷⁾ von

10^{+322} bis 10^{-293} . Die komplementäre Errorfunktion hat bei einem Wert des Argumentes von 26 aber nur noch einen Wert kleiner als 10^{-293} und wird deswegen gleich Null gesetzt. Dies hat zur Folge, daß der Term (F) auch gleich Null wird und damit die Integration beendet ist. Ein Abbruch der Integration an solch einer Stelle bewirkt, daß besonders für $\theta > 0$ die mit der numerischen Integration errechneten Temperaturunterschiede ΔT zu klein sind. Würde die Errorfunktion nicht gleich Null gesetzt werden, so würde der Term (F) noch einen merklichen Beitrag liefern, da die beiden Exponentialfunktionen bei $\text{erfc} \rightarrow 0$ in der Größenordnung 10^{+290} und größer liegen.

Um das Erreichen der Grenzen des Rechenbereiches der CYBER zu umgehen, wurde bei Argumenten der Errorfunktion größer 25,9 eine Näherung für diese verwendet³⁸⁾ :

$$(4.36) \quad \text{erf}(x) = 1 - \frac{1}{\pi} e^{-x} \sum_{k=0}^{n-1} \overbrace{\frac{(-1)^k \Gamma(k+1/2)}{x^{k+1/2}}}^{= S_{n-1}} + \frac{e^{-x}}{\pi} R_n$$

$$\text{mit } |R_n| < \frac{\Gamma(n+1/2)}{|x|^{n+1/2} \cos \varphi/2} \quad ; \quad x = |x| e^{i\varphi} ; \varphi^2 < \pi^2$$

für $x \in \mathbb{R}$ und $x \geq 0$ gültig.

Setzt man Gl. (4.36) in den Term (F) ein, so vereinfacht sich dieser zu Gl. (4.37) :

$$(4.37) \quad F = \frac{1}{\pi} \exp\left(-\frac{z^2}{4x}\right) \left[A_n(u^+) + A_n(u^-) \right]$$

wobei $A_n(u) = S_{n-1} - R_n$ und $\operatorname{erf}(x) = 1 - \operatorname{erfc}(x)$

$$\text{und } u^\pm = \frac{2\alpha x^\pm z}{2\sqrt{x}}$$

Die Berechnung von Gl. (4.37) bereitet an der CYBER keine Schwierigkeiten mehr.

Die Integration in Gl. (4.34) wurde nun unter Berücksichtigung von Gl. (4.35) und Gl. (4.37) in Fortran 5 programmiert. Ein Ausdruck dieses Programmes (TE) ist im Anhang zu sehen.

Die numerische Integration lief von $\epsilon = 0$ beginnend bis zu einem Abbruchkriterium. Zum einen erfolgte der Abbruch, wenn ein neuer Summand, der zur bereits vorhandenen Integrationssumme addiert werden sollte, kleiner als ein bestimmter, vorher festgelegter Bruchteil dieser Summe war. Zum anderen wurde abgebrochen, wenn eine Maximalzahl von Summanden überschritten wurde. Letzteres Abbruchkriterium diente nur dazu, unnötigen Rechenzeitverbrauch bei z.B. falscher Parametereingabe zu verhindern.

Bei Integrationen mit z und r größer Null zeigte sich, daß der Hauptteil der Integrationssumme nicht am Anfang der Summation für Werte von ϵ in der Nähe von Null lag, sondern bei größeren. Dies führte zum sofortigen Abbruch der Integration, wenn die ersten Summanden gleich Null waren. Aus diesem Grund mußte der Anfangswert von ϵ immer den Parametern angepaßt werden.

4.3.2. Temperaturberechnungen mit einer Lösung der Wärmediffusionsgleichung.

Mit dem Programm TE, welches die numerische Integration von Gl. (4.34) aus Kapitel 4.3.1. ermöglicht, sollen nun die Temperatursprünge auf und in Festkörpern nach Laserbeschuß berechnet werden. Zunächst wurde, um eine Kontrolle für das Programm zu haben, mit den gleichen Parametern gerechnet, die Bechtel für ein Beispiel benutzte. Es handelt sich um eine Wolframprobe, die von einem gaußförmigen Laserpuls mit der Wellenlänge 1060 nm und der Leistung von 1 MWcm^{-2} getroffen wird. Alle eingesetzten Parameter zeigt Tabelle 6. In Abb. 22 sieht man dann den Vergleich zwischen den Berechnungen mit dem Programm TE (durchgezogene Kurven) und denjenigen von Bechtel (gestrichelte Kurve). (Für $z = 1 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ und $z = 2 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ stimmen die Berechnungen überein.)

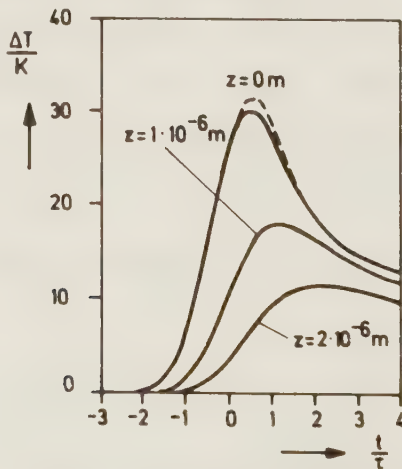


Abb. 22 : Der Temperatursprung ΔT im Strahlzentrum ($r=0\text{m}$) als Funktion von $\theta = t/\tau$ ($\tau = 18 \text{ ns}$);
(—) eigene Berechnungen; (---) nach Bechtel³⁵⁾.

Tabelle 6 : Parameter der Temperaturberechnungen mit Gl. (4.34)

Festkörper	Wolfram nach Bechtel ³⁵⁾	Eisen (110) nach Ruhmann ¹⁾	Eisen (111) eigene Angaben
κ Wärmeleitzahl in $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	178,0	61,5	60,0 ^{a)}
ρ Dichte in gm^{-3}	$1,93 \cdot 10^7$	$7,86 \cdot 10^6$	$7,86 \cdot 10^6$
c spezifische Wärmekapazität in $\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$	0,132	0,54	0,54 ^{a)}
τ zeitl. Radius am 1/e-Punkt in s	$1,8 \cdot 10^{-8}$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-8}$
R Reflexionsgrad	0,6	0,65	0,41 ^{b)}
α Absorptions- koeffizient in m^{-1}	$4,0 \cdot 10^7$	-	$5,15 \cdot 10^7$
d radial. Radius am 1/e-Punkt in m	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
I_m Intensität in Wm^{-2}	$1,0 \cdot 10^{10}$	$1,0 \cdot 10^{11}$	$1,0 \cdot 10^{11}$
Abb.-Nr.	22	23	24, 25

a) siehe Abb. 5 für $T \approx 500 \text{ K}$ ³⁶⁾

b) siehe Kapitel 5.2. : Fehler $\pm 0,1$

Die Abweichungen bei den Kurven für $z=0\text{m}$ im Bereich des Maximums begründen sich im unterschiedlichen Vorgehen bei der numerischen Integration. Bechtel benutzte eine Integrationsbreite von sechs θ (Gl. (4.34)) bei einer Anzahl von 200 Summanden, d.h. eine Schrittweite für ϵ von $3 \cdot 10^{-2}$. Im Gegensatz dazu wurde hier mit variabler Integrationsbreite und einer Schrittweite $\Delta\epsilon$ von 10^{-4} gearbeitet. Die Anzahl der Summanden betrug für negative θ einige hundert, während sie für positive θ bis zu einer Anzahl von 40000 anstieg. Der Wert für $\Delta\epsilon$ von 10^{-4} wurde dadurch ermittelt, daß man $\Delta\epsilon$ soweit verkleinerte, bis die Unterschiede in den Temperaturen nur noch in der ersten Stelle nach dem Komma auftraten. Nach Bechtel sollten für Parameter der verwendeten Größenordnung nur kleine Unterschiede zwischen der gezeigten Lösung der Wärmediffusionsgleichung (Volumenheizung Gl. (4.34)) und einer von ihm abgeleiteten Näherungslösung (Oberflächenheizung) auftreten. Er belegt dies durch entsprechende Abbildungen³⁵⁾.

Ruhmann hat ebenfalls diese Näherung benutzt. Die von ihm für verschiedene Tiefen z erhaltenen Kurven sind in Abb. 23 gestrichelt dargestellt. Als ausgezogene Kurven sind die mit Hilfe von Gl. (4.34) und den von Ruhmann verwendeten Parametern (Tabelle 6) berechneten Werten für $z=0$ und $z=1 \cdot 10^{-7}\text{m}$ wiedergegeben. Für die Koordinate $z=0\text{m}$ (an der Oberfläche) stimmen die Kurven beider Lösungen bis auf kleine Abweichungen überein. Für $z > 0\text{m}$ (unterhalb der Oberfläche) hingegen zeigen sich wesentliche Unterschiede. Während nach der Näherungslösung bereits bei $z=1 \cdot 10^{-8}\text{m}$ die Temperaturänderung ΔT sich merklich niedriger errechnet als für $z=0\text{m}$, ergibt sich nach

der Lösung für Volumenheizung selbst bei $z = 1 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ nur eine geringfügige Erniedrigung der Temperaturänderung. Dies wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß die Eindringtiefe des Lichtes hier $2 \cdot 10^{-8} \text{ m}$ beträgt. D.h. bei dieser Tiefe ist die Intensität auf den Bruchteil $1/e$ abgefallen. In diesem Bereich heizt sich der Festkörper also fast entsprechend der Oberfläche auf. (Als die zeitliche Breite τ des Laserpulses an der Stelle $1/e$ wurde, entsprechend Ruhmann, der Wert $3 \cdot 10^{-8} \text{ s}$ eingesetzt, um vergleichbare Kurven zu erhalten. Dieser Wert entspricht aber der zeitlichen Halbwertsbreite $\tau_{1/2}$ des Laserpulses. Eigentlich müßte für τ der Wert $1.8 \cdot 10^{-8} \text{ s}$ eingesetzt werden, der dem $1/e$ -Punkt einer Gaußkurve entspricht). Die Ursache für die Diskrepanz zwischen Bechtels und Ruhmanns Ergebnissen ist nicht bekannt.

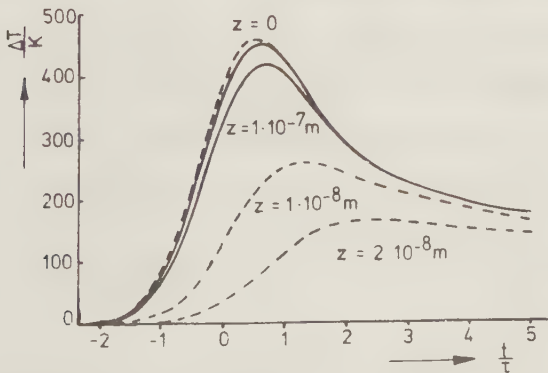


Abb. 23 : Der Temperatursprung ΔT im Strahlzentrum ($r=0 \text{ m}$) als Funktion von $\theta = t/\tau$ ($\tau = 30 \text{ ns}$);
(—) eigene Berechnungen; (---) nach Ruhmann¹⁾.

Nach diesem Literaturvergleich sollen die eigenen Ergebnisse diskutiert werden: In Abb. 24 sieht man die Kurven der Temperaturänderung ΔT für verschiedene Tiefen z im Festkörper und im Strahlencentrum ($r=0m$), die mit den Parametern des verwendeten Systems erhalten wurden (Tabelle 6). Nach etwa 3θ (von -1θ bis $2 \theta = 54 \text{ ns}$) ist der wesentliche Teil des Temperatursprungs bereits vorbei, und die Temperatur sinkt langsamer wieder ab. Für steigendes z verschiebt sich das Temperaturmaximum zu späteren Zeiten, wie es die Wärmediffusion erwarten läßt. Bei einem radialen gaußförmigen Laserprofil muß die Temperaturänderung an verschiedenen Orten r auch unterschiedlich sein. Solche Kurven mit dem Parameter r zeigt Abb. 25. Man erkennt die Abnahme des Temperatursprungs mit Zunahme von r , also mit zunehmender Entfernung vom Strahlencentrum. Die zeitliche Lage des Maximums muß hier natürlich für alle Kurven an der gleichen Stelle sein.

Verwendet man eine Facettenlinse für die Messungen, so gibt es keine Abnahme der Intensität bis zu einem bestimmten r (Kastenprofil) von etwa 3,5 mm (siehe Kapitel 3.2.). Dies bedeutet, daß überall innerhalb dieses "Kastens" der Temperaturverlauf an der Oberfläche gleich ist. In Gl. (4.34) wird in diesem Fall $a=0$ gesetzt, und es entfällt damit die Abhängigkeit von r .

Die Kurve für $z=0m$ in Abb. 25 stellt solch einen Temperaturverlauf an jedem Ort des "Kastens" dar. Allerdings ist die für die Berechnung eingesetzte Intensität von $1 \cdot 10^{11} \text{ Wm}^{-2}$ dann nicht die maximale Intensität, die überall innerhalb des Kastens

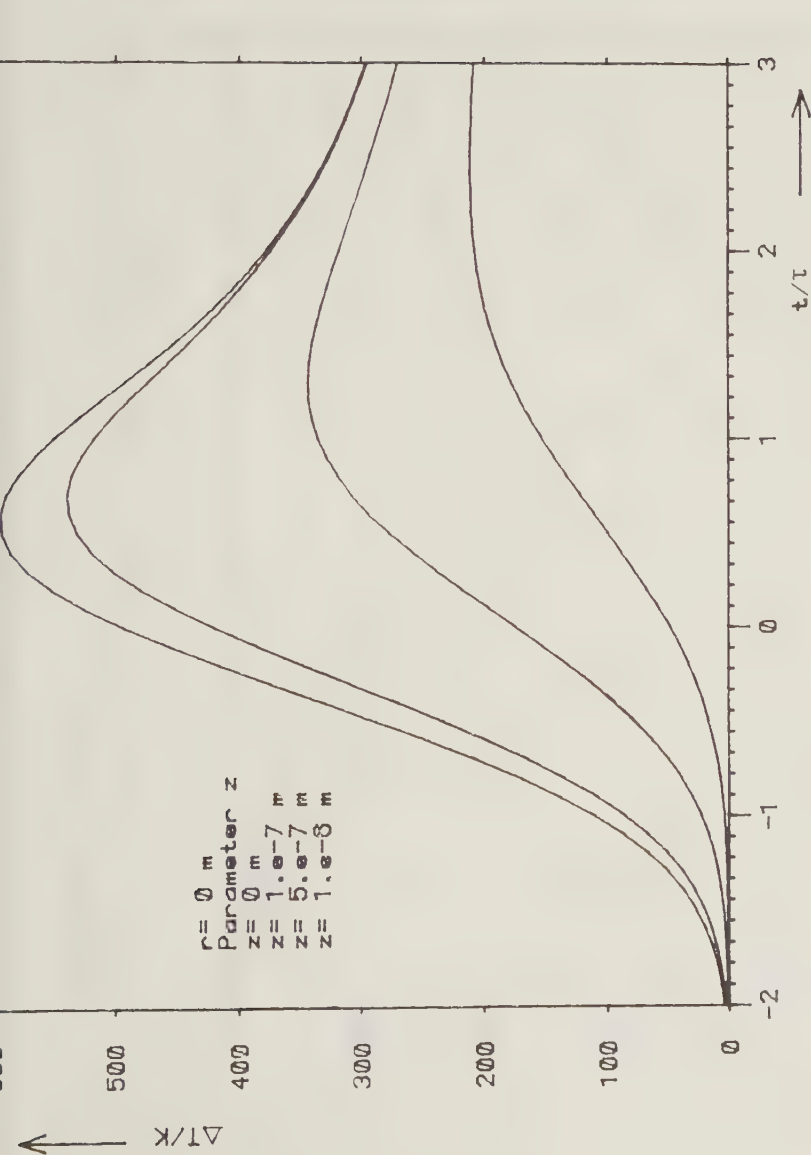


Abb. 24 : Der Temperatursprung ΔT im Strahlzentrum ($r=0$) als Funktion von $\theta = t/\tau$.

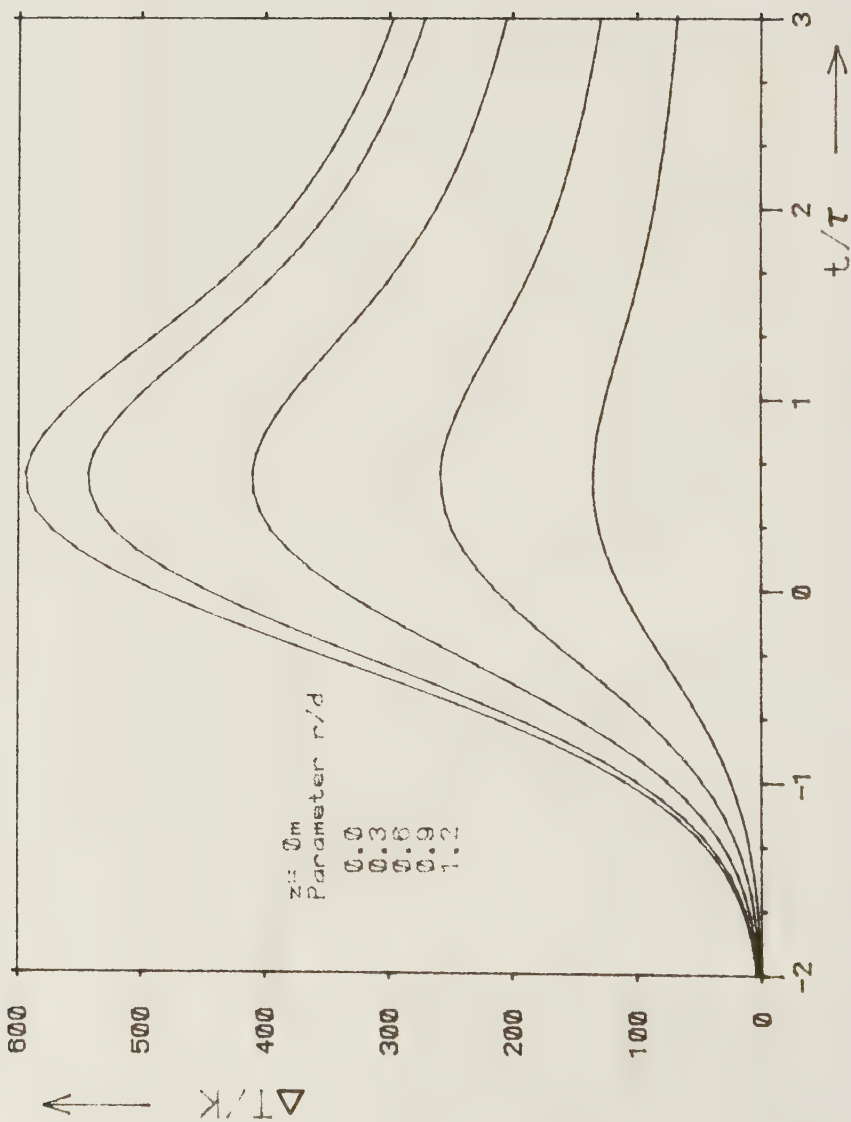


Abb. 25 : Der Temperatursprung ΔT an der Oberfläche ($z=0m$) als Funktion von $\theta = t/\tau$ (r/d ; siehe Gl. (4,30a)).

gleich ist. Dies bedeutet, daß die Kurve für $z=0\text{m}$ in Abb. 25 nur dann für Gauß- und Kastenprofil identisch ist, wenn im kastenförmigen Laserpuls die etwa 4,6-fache Leistung des gaußförmigen steckt. Bei allen durchgeführten Temperaturberechnungen, d.h. bei radialem Gauß- oder Kastenprofil, konnte $4\kappa\tau$ gegenüber d^2 (Gl. (4.34)) vernachlässigt werden. Es zeigte sich keinerlei Unterschied, ob der Term $4\kappa\tau$ richtig berechnet oder gleich Null gesetzt wurde. In der vorliegenden Größenordnung von τ kann also die Wärmediffusion innerhalb der lateralen Abmessungen vernachlässigt werden.

In Kapitel 4.3.1. werden die Terme (a) und (c) von Gl. (4.25) vernachlässigt gegenüber den Termen (b) und (d). Dabei handelt es sich um die Frage, ob die Temperaturabhängigkeiten der Wärmeleitzahl, $\frac{dK}{dT}$, und der spezifischen Wärmekapazität, $\frac{dc}{dT}$, bei den Temperaturberechnungen eine Rolle spielen. In Abb. 26 sind K und c für Eisen gegen die Temperatur aufgetragen³⁶⁾. Für c wurde eine Näherung mittels einer Potenzreihe³⁶⁾³⁹⁾ benutzt. Es ist zu erkennen, daß sich K und c für Temperaturen zwischen 100 K und 1400 K nur um eine Größenordnung ändern. Eine Abschätzung für die Terme (a) und (c) aus Gl. (4.25) für die größten auftretenden Gradienten ∇T und $\dot{T}$ ergab für beide Terme die Größenordnung $5 \cdot 10^{15} \text{Wm}^{-3}$. Unter diesen Bedingungen sind die Terme (b) und (d) mindestens noch eine Größenordnung größer. Die Vernachlässigung der Terme (a) und (c) ist also noch gerechtfertigt. Würden allerdings Parameter eingesetzt werden, die die Aufheizung weiter beschleunigen oder den Temperaturgradienten in den Festkörper hinein wesentlich erhöhen würden, so könnte die Vernachlässigung nicht mehr vorgenommen

Als Fehler der numerischen Integration kann $\pm 0,5\text{K}$ angegeben werden. Dieser Fehler ist klein, einmal gegenüber der Genauigkeit der Intensitätsangaben und sehr klein gegenüber dem Fehler, der bei der Bestimmung des Reflexionsgrades entsteht (siehe Kapitel 5.2.). Deshalb ist die angegebene Genauigkeit bei der Berechnung des Temperatursprunges völlig ausreichend.

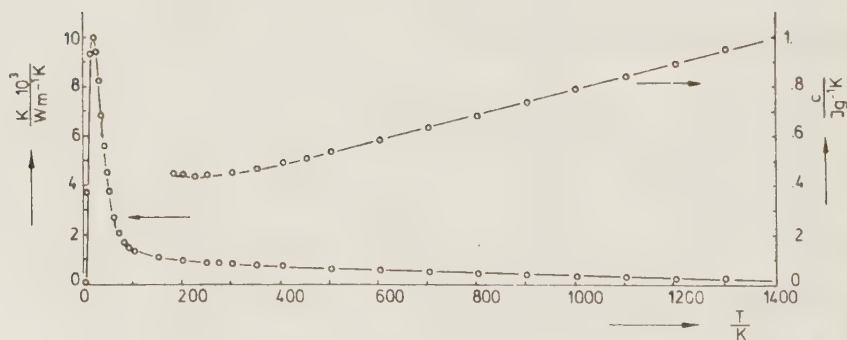


Abb. 26: Die Wärmeleitzahl K (linke Ordinate) und die spezifische Wärmekapazität c (rechte Ordinate) als Funktion der Temperatur T .

5. Messungen und Diskussion

5.1. Reinigung der Probe für die Messungen

Der Eisen (111)-Einkristall mußte vor jeder Messung gereinigt werden. Da hauptsächlich mit Kohlenmonoxid gemessen wurde, zeigten sich auf der Oberfläche als Verunreinigung nur Kohlenstoff und Sauerstoff. Nur bei einer Aufheizung der Probe bis zu 870 K über mehrere Stunden fand sich noch Schwefel, der im Kristall enthalten ist und an die Oberfläche diffundiert. Ein "sauberes" Auger-Elektronen-Spektrum sieht man in Abb. 27. Die typischen Verunreinigungen von Kohlenstoff und Sauerstoff nach einer Messung mit Kohlenmonoxid zeigen die zusätzlich eingezeichneten Signale in Abb.27.

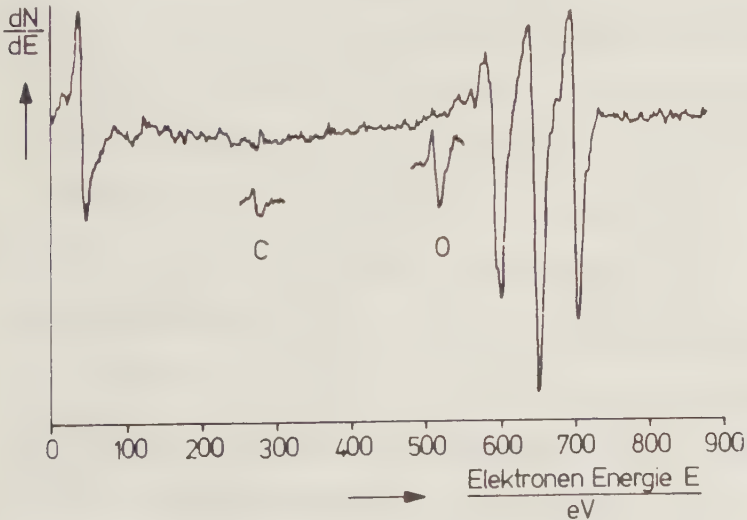


Abb. 27 : Ein Auger-Elektronen-Spektrum der reinen Eisen (111)-Oberfläche und die zusätzlichen Peaks nach einer Messung mit Kohlenmonoxid.

Die Probe wurde nun durch folgenden Prozeß gereinigt. Zunächst wurden Argon- oder Xenon-Ionen, die mit 150 V beschleunigt wurden, für eine Zeitdauer von ungefähr 45 min auf die Probe geschossen. Der statische Edelgasdruck in der Apparatur betrug dabei $3 \text{ bis } 7 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$. Eine Messung des Stromes, der dabei von der Probe zur Masse floß, ergab Werte zwischen 3 und 6 μA (Sputterstrom). Als günstigste Temperatur der Probe für dieses Sputtern erwies sich etwa 580 K. Dann wurde die Probe zum "Ausheizen" noch für etwa 30 min bei einer Temperatur von ungefähr 640 K getempert. Wie LEED-Experimente⁴⁰⁾ an Eisen (111)-Einkristall zeigen, würde bereits eine Temperatur von etwa 580 K zum Tempern der Probe ausreichen. Die verwendete höhere Temperatur beschleunigt nur diesen Vorgang.

Normalerweise reichen zwei bis drei Durchläufe dieses Sputter- und Heizzyklusses aus, um die Probe zu reinigen. Versuche, das Sputtern durch Nachbeschleunigung der Ionen effektiver zu machen, brachten wenig Erfolg. Das Nachbeschleunigen wurde dadurch erreicht, daß man die Probe auf ein Potential von bis zu -400 V legt. Dabei vergrößert sich der Sputterstrom von -200 V ab bis zu Werten von 10 μA . Solch ein Nachbeschleunigen hatte aber den Nachteil, daß man danach Wolframsignale im Auger-Elektronen-Spektrum auf der Oberfläche sah. Dieses Wolfram stammte von der Glühwendel der Sputterkanone. Offensichtlich wurden Wolframionen durch die Nachbeschleunigung von der Wendel auf die Oberfläche "gesaugt". Ein weiterer Nachteil war, daß das Bedampfen der keramischen Grundplatte der Sputterkanone mit Wolfram beschleunigt wurde. Ein solcher Wolframfilm führte zur Überlastung der Regelung der Glühwendel, wenn der

Widerstand dieses Films in die Größenordnung von einigen Megohm kam, und zur Verkürzung der Lebensdauer der Wendel.

5.2. Bestimmung des Reflexionsgrades

Um zu wissen, wieviel der eingestrahlten Intensität I_a von einer Eisen (111)-Oberfläche absorbiert wird, ist es notwendig, den Reflexionsgrad der Oberfläche zu kennen. Er wurde mit Hilfe eines Energiemeßgerätes (EM) und der optischen Anordnung in Abb. 28 bestimmt. Die Durchlässigkeit des Strahlteilers (ST) betrug 0,94 und die des Ein- (F_i) und Auslaßfensters (F_a) der Apparatur jeweils 0,93. Der Durchmesser der Lochblende B war 2 mm. Um die Intensität variieren zu können, wurden vor der Blende B noch Neutralgraufilter verschiedener Durchlässigkeit angebracht.

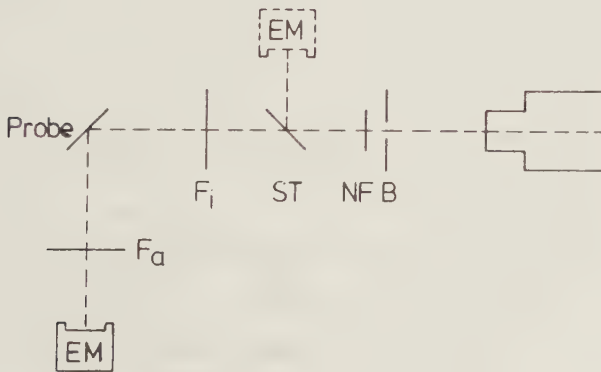


Abb. 28 : Die optische Anordnung zur Bestimmung des Reflexionsgrades R.

Da nur ein Energiemeßgerät vorhanden war, konnten die beiden Meßstellungen dieses Gerätes entsprechend Abb. 28 nur abwechselnd verwendet werden. Um trotzdem sicher sein zu können, daß die Laserenergie nicht zu stark schwankte, hatten während der ganzen Messung die Laserblitze einen Abstand von 30 Sekunden. Die Laserenergie schwankte unter diesen Voraussetzungen nur um 40 mJ bei 1 J Ausgangsenergie. In Abb. 29 ist der Reflexionsgrad in Abhängigkeit von der eingestrahlichten Intensität I_a aufgetragen. Jeder dieser Meßpunkte und die dazugehörige Ausgangsenergie stellten den Mittelwert von wenigstens 10 Meßpunkten dar. Der Mittelwert der gesamten Messung ergibt einen Reflexionsgrad von $0,41 \pm 0,1$.

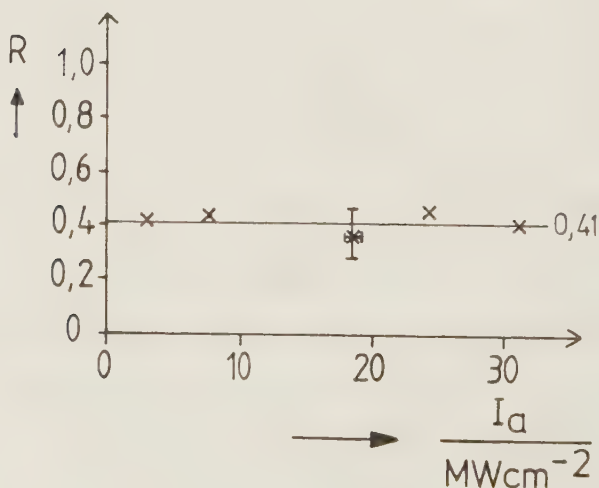


Abb. 29 : Der Reflexionsgrad R in Abhängigkeit von der angewendeten Intensität I_a .

Der große Fehler ergibt sich einerseits durch eine geringfügige Drift der Intensität des Lasers während der jeweils zehn Meßpunkte und andererseits durch die diffuse Streuung des Lichtes an der Oberfläche. Die verwendete Probe wurde vor dieser Messung mechanisch poliert, gesputtert und getempert. Sie zeigte aber trotzdem noch Unebenheiten, die vom Auge bei schrägem Lichteinfall gesehen werden konnten. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Probe schon längere Zeit für die laserinduzierte thermische Desorption und bei einer Messung für die Eisen-Verdampfung benutzt wurde. Man kann also annehmen, daß eine absolut fehlerfreie Eisen (111)-Oberfläche einen an der Obergrenze des angegebenen Fehlerbereiches liegenden Reflexionsgrad hat. Diese Abnahme des Reflexionsgrades bei nicht idealer Oberfläche wurde bereits von Ruhmann¹⁾ an einem Eisen (110)-Einkristall gefunden. Er erhielt für die polierte Oberfläche eine Reflexion von 0,65 und für die rauhe Oberfläche einen von etwa 0,4. Der Literaturwert der Reflexion für Eisen ist 0,65⁴¹⁾. Bei Eisen (110)-Oberflächen hat sich gezeigt, daß man definiert gestufte Oberflächen durch Edelsonenbeschuß bei bestimmten Temperaturen erzeugen kann⁴²⁾. Die zugeführte Energie ist dabei kleiner als die bei Laserbeschuß. Da der Eisen (111)-Kristall bei etwa 115 K oft mit Laserpulsen hoher Energie beschossen worden ist, kann auch bei der Eisen (111)-Oberfläche nicht ausgeschlossen werden, daß sich irreversible Versetzungen bilden.

5.3. Die Abhängigkeit des Desorptionssignals von der Laserintensität.

Bevor die Messungen der Intensitätsabhängigkeit in Kapitel 5.3.2. vorgestellt werden, muß noch auf die Berechnung der Intensität eingegangen werden.

5.3.1. Intensitätsberechnung

Von jedem Laserpuls konnte mit Hilfe eines Energiemeßgerätes die Gesamtenergie bestimmt werden (siehe Kapitel 2.3.). Mit den Durchlässigkeiten aller optischen Teile kann dann die Energie ausgerechnet werden, die an der Probe ankommt. Zur Definition der angewendeten Intensität I_a soll folgender Zusammenhang dienen :

$$(5.1) \quad I_a = \frac{E_g}{F_p \cdot \tau_{1/2}}$$

E_g = Gesamtenergie am Ort der Probe
 F_p = beleuchtete Fläche auf der Probe
 $\tau_{1/2}$ = zeitliche Halbwertsbreite des Lasers

Die beleuchtete Fläche auf der Probe F_p ergibt sich aus den Querschnittsflächen F des Laserstrahles am Ort der Probe, multipliziert mit der Wurzel aus zwei, da zwischen der Probennormalen und der Strahlachse ein Winkel von 45° liegt. Die Intensitätsangaben, die in dieser Arbeit gemacht werden, beziehen sich alle auf Gl. (5.1). In früheren Arbeiten¹⁾²⁾ wurde eine maximale Intensität I_m im Strahlzentrum angegeben, die in Gl. (5.2) gezeigt ist.

$$(5.2) \quad I_m = \frac{2E_g}{F_p \tau_{1/2}} = 2 \cdot I_a$$

Gl. (5.2) unterscheidet sich von Gl. (5.1) nur durch den Faktor zwei. Dieser Faktor wurde aus der Abhängigkeit der Intensität von der radialen Abmessung r eines gaußförmigen Laserpulses (TEM_{00} -Mode) abgeleitet⁴³⁾⁴⁴⁾, die in Gl. (5.3) zu sehen ist.

$$(5.3) \quad I(r) = \frac{2P}{r_0^2 \pi} \exp \left(- \frac{2r^2}{r_0^2} \right) \text{ mit } P = \text{Laserleistung}$$

Der präexponentielle Faktor in Gl. (5.3) ist die maximale Intensität für $r=0$. Die Größe r_0 stellt den Radius des Laserstrahles an der Stelle dar, an der die Intensität auf den Bruchteil $1/e^2$ der maximalen Intensität abgefallen ist. Die Fläche $r_0^2 \pi$ ist also kleiner als die Fläche F (Querschnittsfläche des Laserstrahles). Bei einem rein gaußförmigen Laserprofil ist also I_m aus Gl. (5.2) sicher nicht gleich dem präexponentiellen Faktor aus Gl. (5.3). Bei dem verwendeten Laser tritt aber kein radiales gaußförmiges Profil, wie schon in Abb. 10 (siehe Kapitel 3.3.) gezeigt wurde, auf. Das tatsächliche Profil ist wesentlich stärker abgeflacht, d.h., der Laser hat ein wesentlich niedrigeres Intensitätsmaximum als das, welches bei einem Gaußprofil auftreten würde. Die maximale Intensität I_m aus Gl. (5.2) kann als grobe Abschätzung des wirklichen Intensitätsmaximums eines solchen Lasers betrachtet werden. Die Laserleistung P eines Pulses in Gl. (5.3) berechnet sich nach Gl.(5.4).

$$(5.4) \quad P = \frac{E_g}{\tau_{1/2}}$$

Bei einer solch einfachen Berechnung setzt man die Fläche unter einer zeitlichen Gaußkurve gleich der Fläche, die ein Kasten hat, der die maximale Höhe der Gaußkurve und die Breite $\tau_{1/2}$ hat. Diese Näherung ist gerechtfertigt, da dieser Kasten etwa 94 % der Fläche enthält, die unter einer unendlich ausgedehnten Gaußkurve liegt. In Kapitel (4.3) bei der Lösung der Wärmediffusionsgleichung wurde auch ein gaußförmiges Laserprofil eingesetzt (Gl. (4.30a)). Es besteht kein prinzipieller Unterschied zu Gl. (5.3), die üblicherweise in der gezeigten Form geschrieben wird⁴³⁾. Die Gleichungen (5.3) und (4.30a) sind identisch, wenn man folgenden Zusammenhang zwischen r_0 und d einsetzt :

$$(5.5) \quad r_0 = \sqrt{2} \cdot d$$

Zum Nachweis, daß auch bei früheren Messungen der Laser kein radiales Gaußprofil hatte, soll folgende Abschätzung gemacht werden. Stellt man eine Blende (Durchmesser $a=3,8$ mm) achsialsymmetrisch in den Strahlengang, so wird nur ein Anteil im Bereich des Maximums der Gaußkurve ausgeblendet werden. Beugungserscheinungen durch die Blende sind aufgrund des großen Unterschiedes zwischen der Blendenabmessung und der Wellenlänge des Lasers (Faktor 10^3) zu vernachlässigen. Berechnet man den Anteil der Leistung, die durch die Blende durchtritt, so kann man die Durchlässigkeit D der Blende in der genannten Anordnung angeben. Es muß das Integral über eine radiale Gaußkurve in Gl. (5.6) gelöst werden, welches auf eine maximale Laser-

leistung von eins normiert ist. Damit ist der Wert des Integrals gleich der Durchlässigkeit.

$$(5.6) \quad D = \frac{1}{r_0^2 \pi} \int_0^{\frac{a}{2}} 2\pi r e^{-\left(\frac{r}{r_0}\right)^2} dr$$

r_0 ist der Radius an der Stelle $1/e$.

Der verwendete Laserstrahl hat einen Durchmesser von 10 mm. Das ergibt einen Wert für r_0 von 2,33 mm, wenn man annimmt, daß 99 % der Leistung in einem Kreis mit dem Durchmesser von 10 mm enthalten sind. D ergibt sich für die angegebenen Parameter zu 0,49. Eine Messung der Durchlässigkeit²⁾ mit Hilfe eines Energiemeßgerätes ergab aber nur einen Wert von 0,21.

Der erhebliche Unterschied zwischen beiden Durchlässigkeiten läßt sich nur zu einem geringen Teil dadurch erklären, daß eine geringfügige Verschiebung der Blende aus der Strahlachse bei einer Gaußkurve sicher einen kleineren Anteil der Laserleistung durchläßt. Zum größeren Teil muß der Unterschied aber dadurch erklärt werden, daß kein radiales Gaußprofil, sondern eine wesentlich stärker abgeflachte Verteilung vorgelegen hatte. Bei einer flacheren Verteilung wird dann eben nicht die "Spitze" einer Gaußkurve durch die Blende herausgeschnitten, sondern ein nicht genau zu definierender Anteil der wirklichen Verteilung. Eine entsprechende Abschätzung mit allen früher gemessenen Durchlässigkeiten von Blenden führt zu dem gleichen Ergebnis.

Aufgrund dieser Abschätzung kann man annehmen, daß auch früher schon eine radiale Verteilung vorgelegen haben muß, die der in Abb. 12 (Kapitel 3.3.1.) gezeigten ähnlich ist.

5.3.2. Messungen

Für die Messungen der Intensitätsabhängigkeit des Desorptionssignals wurde die Probe mit flüssigem Stickstoff auf 117 K eingekühlt. Anschließend wurden Kohlenmonoxidzugaben von jeweils 6 L gemacht. Die tiefe Temperatur wurde angewendet, um zum einen große Oberflächenbedeckungen zu erhalten und zum anderen, um den Zerfall des Kohlenmonoxids an der Oberfläche auszuschließen. Nach einer Belegung wurde ein Laserpuls bekannter Intensität auf die Oberfläche geschickt und das daraus entstehende Flugzeitspektrum im Quadrupolmassenspektrometer aufgenommen. Danach wurden wenigstens noch drei Laserpulse hoher Intensität auf die Oberfläche geschossen, um das Kohlenmonoxid weitgehend davon zu entfernen. Dies wurde gemacht, um vor jeder Belegung wieder die gleichen Ausgangsbedingungen zu erhalten.

In Abb. 30 sind solche Messungen dargestellt. Hierbei wurde auf der Ordinate die maximale Signalthöhe S der Spektren normiert auf die mittlere Signalthöhe S_S im Plateaubereich der Messung aufgetragen. Die Normierung der Signalthöhen ist erforderlich, da die absoluten Höhen von Meßreihe zu Meßreihe Schwankungen unterliegen. Der Grund dafür ist der nicht exakt reproduzierbare Abstand zwischen der Probe und der vorderen Blende der Rohrblende. Der verwendete Manipulator hat nicht ausheizbare Noniusse am Einstellmechanismus, die bei jedem Ausheizvorgang entfernt werden müssen. Beim Ein- und Ausbau der Noniusse können sich Verschiebungen von einigen Millimetern ergeben. Bei einer Veränderung des Abstandes der Probe zur Rohrblende ver-

ändert sich auch die von der Blende "gesehene" Fläche auf der Probe und damit auch die Signalhöhen.

Abb. 30 zeigt also die normierten Signalhöhen in Abhängigkeit von der angewendeten Laserintensität I_a (Kreuze). Man erkennt, daß eine Schwellenintensität des Lasers von etwa $4 - 5 \text{ MWcm}^{-2}$ notwendig ist, um ein meßbares Desorptionssignal zu erhalten. Dann erfolgt ein näherungsweise linearer Anstieg der Signalhöhe mit der Intensität. Die Signalhöhe erreicht schließlich bei etwa 21 MWcm^{-2} einen Sättigungswert. Die Streuung der Signalhöhen läßt es nicht zu, eine Aussage darüber zu machen, ob im Sättigungsbereich der Messung nicht noch ein leichter Anstieg vorhanden ist. Ein solcher Anstieg wäre zu erwarten, da mit einem Laserpuls etwa nur 91 % der adsorbierten Gasmenge desorbiert werden können²⁾. Eine weitere Erhöhung der eingestrahlten Intensität auf der Oberfläche im Sättigungsbereich müßte auch dort die Anzahl der desorbierenden Teilchen noch erhöhen.

Die Intensitätsangaben zwischen einer früheren Arbeit²⁾ und derjenigen in Abb. 30 unterscheiden sich nur um den Faktor zwei (siehe Kapitel 5.3.1.). Zeichnet man nun die frühere Messung in Abb. 30 ein (Dreiecke), so erkennt man innerhalb des Fehlerbereiches Übereinstimmung. Die früheren Messungen wurden ohne Facettenlinse durchgeführt, d.h. also, daß die maximalen Intensitäten und damit auch die maximalen Temperaturen höher waren, als bei den neuen Messungen unter Verwendung der Facettenlinse. Eine Übereinstimmung bei beiden Meßverfahren kann also nur erklärt werden, wenn zur Auslösung der Desorption nicht die ma-

ximale Temperatur auf der Oberfläche ausschlaggebend ist, sondern nur die gesamte zur Verfügung stehende Leistung P , also der zeitliche Energieinhalt eines Laserpulses. Wäre dieser Schluß richtig, wäre aber zu erwarten, daß bei Verlängerung der Pulsdauer bei gleichem Energieinhalt Abweichungen zwischen den beiden Meßverfahren auftreten müßten.

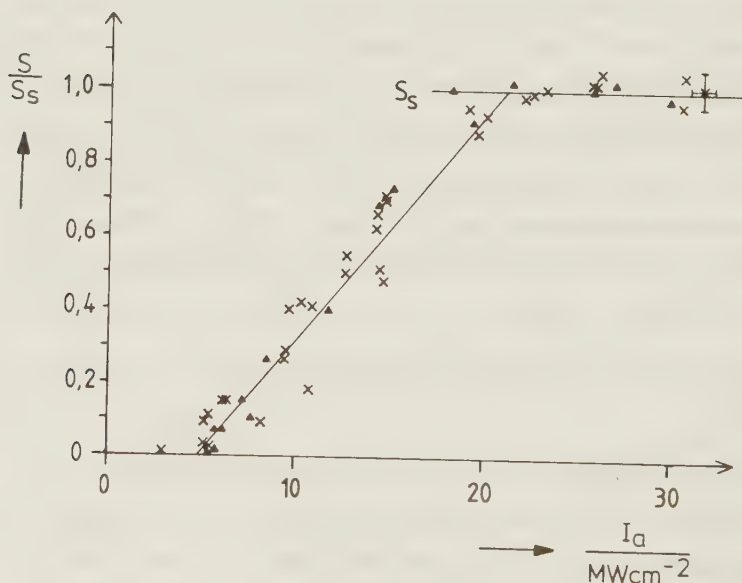


Abb. 30 : Die normierte Signalhöhe der Desorptionssignale S/S_s in Abhängigkeit von der angewendeten Intensität I_a ; ($\times$) neue Messungen; ($\blacktriangle$) frühere Messungen.

Die Abhängigkeit der Zeit t_m , die zum Maximum eines Flugzeit-signals gehört, von I_a soll nun im folgenden behandelt werden. Eine Abschätzung der Temperatur der desorbierenden Teilchen

läßt sich mit Theorie 1 machen. Dazu benötigt man die Zeit t_m der Lage des Signalmaximums eines Flugzeitsignals, aus der mit Gl. (4.9) und Gl. (4.11) die Temperatur des desorbierenden Gases berechnet werden kann. Abb. 31 zeigt die Zeit t_m in Abhängigkeit von I_a . Man erkennt, daß die Teilchen bei höheren Laserintensitäten auch kleinere Flugzeiten und damit höhere Geschwindigkeiten haben. Die Kurve scheint sich asymptotisch einem Grenzwert anzunähern, der aber bei 30 MWcm^{-2} noch nicht erreicht ist. Das Erreichen des Sättigungswertes der Signalhöhen bei 21 MWcm^{-2} zeigt sich nicht im Kurvenverlauf t_m versus I_a . Dies scheint im Widerspruch zu stehen mit einer früheren Arbeit²⁾, bei der sich für t_m ein Grenzwert von etwa $250 \text{ } \mu\text{s}$ bei Erreichen des Sättigungswertes der Signalhöhen

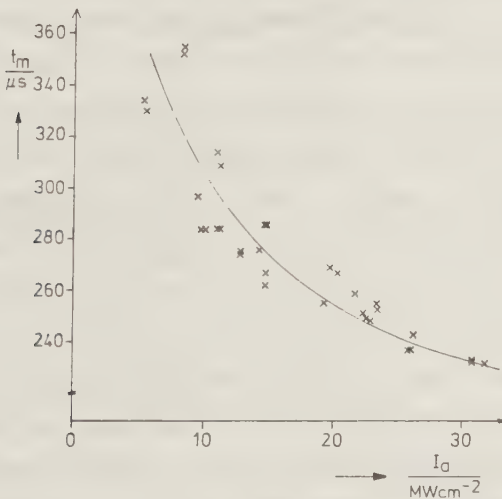


Abb. 31 : Die zeitliche Lage des Signalmaximums t_m in Abhängigkeit von der angewendeten Intensität I_a .

einstellte. Dies erklärt sich wahrscheinlich daraus, daß verschiedene optische Anordnungen verwendet wurden.

Im Falle der Abb. 31 wurde die Facettenlinse benutzt, die für eine möglichst gleichmäßige Ausleuchtung der Oberfläche sorgt, während früher eine abgeflachte gaußförmige, radiale Intensitätsverteilung zur Anwendung kam. Bei einer solchen Verteilung wird nur in einer begrenzten Fläche im Gebiet des radialen Intensitätsmaximums die Hauptmenge der Energie absorbiert, während nach außen hin die Intensität schnell abfällt. Das relativ kleine energiereiche Gebiet wird bei Erreichen des Sättigungsbereiches wahrscheinlich, im Gegensatz zu den anderen Gebieten, von Adsorbatteilchen befreit sein. Ein Laserpuls von noch höherer Intensität bewirkt dann nicht, daß aus dem vor Erreichen des zeitlichen Intensitätsmaximums leeren Gebiet noch zusätzliche Teilchen desorbieren können. D.h. die durchschnittliche Intensität ist niedriger, als wenn von Anfang an eine kastenförmige radiale Intensitätsverteilung auf die Probe eingewirkt hätte. Dies bedeutet, daß für die Meßanordnung ohne Facettenlinse im Sättigungsbereich eine niedrigere effektive durchschnittliche Intensität als die angewendete vom Adsorbat "gespürt" wird. Letzteres ist natürlich nur dann richtig, wenn die laterale Wärmediffusion an der Oberfläche während der Zeitdauer des Laserpulses vernachlässigt werden kann. Daß dies gerechtfertigt ist, wurde in Kapitel 4.3.2. gezeigt. Bei einer optischen Anordnung mit der Facettenlinse wird in der gesamten vom Detektor "gesehenen" Fläche gleichmäßig Energie absorbiert. Damit ist zu erwarten, daß so lange bei Intensitätserhöhung schnellere Teilchen auftreten, bis die Oberfläche wirklich leer

ist. Da aber angenommen wird, daß bei Erreichen des Sättigungswertes der Signalhöhen bei 21 MWcm^{-2} die Oberfläche noch nicht leer ist, wird auch t_m an dieser Stelle noch nicht in einen Grenzwert einlaufen, wie in Abb. 31 zu sehen ist. Jetzt ist auch verständlich, daß bei der Anordnung mit Facettenlinse kleinere Zeiten t_m , d.h. schnellere Teilchen als der frühere Sättigungswert für t_m von etwa $250 \mu\text{s}$ auftreten können.

Berechnet man nun bei Verwendung der Facettenlinse die Temperatur der desorbierenden Teilchen aus t_m nach Theorie 1, so zeigt sich auch hier, daß noch kein Grenzwert der Temperatur bei hohen Laserintensitäten I_a erreicht wird (Kreuze in Abb. 33, Kapitel 5.3.3.).

Ein Vergleich zwischen den berechneten Temperaturen nach Theorie 1 und Theorie 2 wird im folgenden Kapitel vorgenommen.

5.3.3. Vergleich der Signalanpassungen und Temperaturberechnungen von Theorie 1 und 2.

An die Flugzeitspektren wurden die entsprechenden Kurven nach Theorie 1 und 2 angepaßt. Die Meßkurven und die Anpassungen für verschiedene Laserintensitäten zeigt Abb.32. Die gestrichelten Linien stehen für die Kurven nach Theorie 1 und die durchgezogenen für solche nach Theorie 2.

Für Theorie 1 wurden die Kurven im Bereich des Signalmaximums angepaßt. Man sieht, daß in der Meßkurve weniger langsame Teilchen - große Flugzeiten t - registriert wurden, als nach Theorie 1 zu erwarten wäre. Diese Abweichungen sind reproduzierbar.

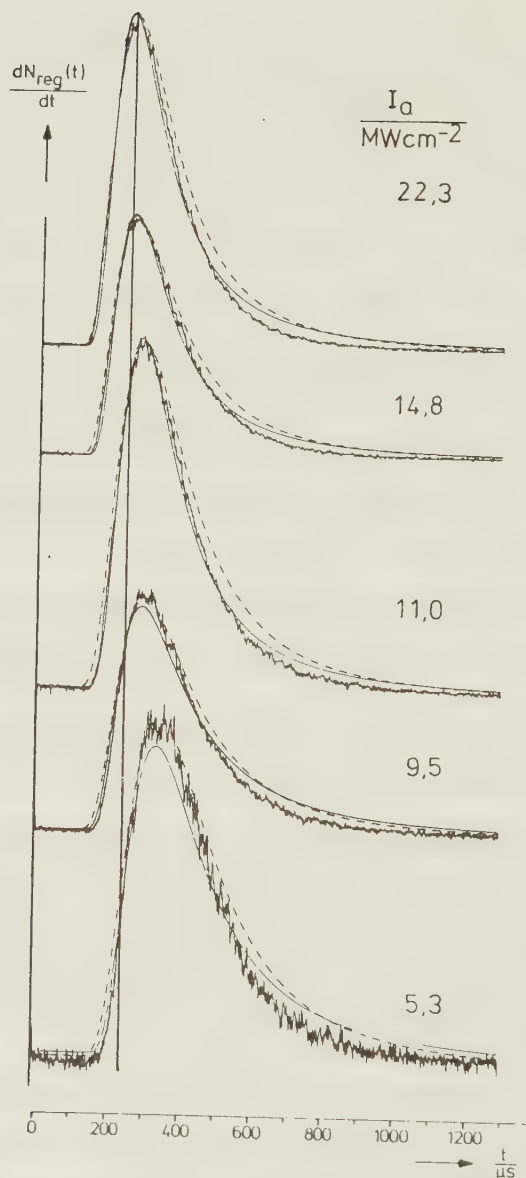


Abb. 32 : Typische Kohlenmonoxid-Desorptionssignale bei verschiedenen angewendeten Intensitäten I_a .

Auch im Bereich des Anstieges des Signals zeigen sich etwas zu wenig schnelle Teilchen. Dieser Effekt tritt meistens auf, liegt aber wegen der Streuung von Linienprofil zu Linienprofil im Fehlerbereich der Messungen und kann deswegen nur als Hinweis angesehen werden.

Beide Abweichungen resultieren daraus, daß das gemessene Linienprofil schmäler als das nach einer Maxwell-Boltzmannschen-Verteilung zu erwartende ist. Erst seit Verwendung der Rohrblende (siehe Kapitel 3.2.) kann man diese Tendenz aus den Messungen entnehmen. Eine Abnahme der registrierten Anzahl der langsamen Teilchen ist erklärbar; denn durch die Rohrblende können mit Sicherheit keine Teilchen mehr gelangen, die an die kalten Wandungen der Rohrblende gestoßen sind. Eine Abnahme der Anzahl der schnellen Teilchen ist aber so nicht deutbar. Die Anpassung der berechneten Kurven nach Theorie 1 erfolgte nur im Bereich des Maximums, was ein an sich willkürliches Vorgehen ist. Es diente dem Zweck, eine genaue Maximumbestimmung vorzunehmen, um dann aus der zum Maximum gehörenden Zeit t_m die Temperatur der desorbierenden Teilchen bestimmen zu können. Würde man an die Anstiegsflanke des Signals und an das Maximum anpassen, so würde sich eine noch größere Abweichung bei großen Zeiten ergeben. Die oben gegebene Erklärung der Abnahme der Anzahl der langsamen Teilchen durch die Verwendung der Rohrblende würde dann zur vollständigen Erklärung der experimentellen Unterschiede ausreichen.

Prinzipiell kann gesagt werden, daß die gemessenen Kurvenprofile einer Maxwell-Boltzmannschen Geschwindigkeitsverteilung

nahe kommen, von dieser jedoch nicht voll befriedigend beschrieben werden. Manche andere Autoren⁴⁵⁾⁻⁴⁷⁾ finden sowohl bei resonanter als auch bei thermischer laserinduzierter Desorption Kurvenprofile, die gut mit einer Maxwell-Boltzmann-Kurve übereinstimmen. Allerdings handelt es sich meist um Systeme mit einer niedrigeren Adsorptionswärme als beim System Eisen (111)/Kohlenmonoxid. Bei niedriger Adsorptionswärme ist anzunehmen, daß die Aktivierungsenergie der Desorption auch niedrig ist und man somit näher an einen nicht-aktivierten Prozeß herankommt, der im Idealfall eine Maxwell-Boltzmannsche Geschwindigkeitsverteilung liefern würde.

Bei Theorie 2 wurde über den gesamten eingezeichneten Bereich (1300 Datenpunkte) angepaßt, da kein analytischer Zusammenhang zwischen t_0 und t_m gefunden werden kann. Man erkennt in Abb. 32, daß die Anpassung nach Theorie 2 den Verlauf des Meßsignals zumindest bei hohen Intensitäten besser beschreibt. Die Summe der Fehlerquadrate für diese Kurven lag zwischen 0,3 und 1,0 bei großen Intensitäten und nahm Werte bis zu 6,0 bei kleinen Intensitäten an. Dabei waren die Signale immer auf ihren Maximalwert normiert. Bei niedrigen Intensitäten ist aufgrund der großen Meßungenauigkeit auch die Streuung am Signalprofil größer. Die Güte der Anpassung schwankt mehr als bei Signalen, die durch hohe Laserintensitäten erhalten werden.

Als bester Wert für den Parameter n , der für das "Loch" in der Übergangswahrscheinlichkeit steht, ergab sich drei. Alle gezeigten Anpassungen sind für $n=3$ durchgeführt worden. Die Werte aller Parameter, die sich aus den jeweils bestmöglich angepaßten Kurven ergaben, sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7 : Ergebnisse von Anpassungen nach Theorie 2

I_a mWcm^{-2}	t_0 μs	T K	V	V_0 kJmol^{-1}	w	Δ kJmol^{-1}	Δ/V_0	Fehler- quadrate
29,6	518,52	373,1	5,05	15,7	5,23	84,8	0,19	0,523
29,3	516,80	375,5	5,25	16,4	5,24	85,7	0,19	0,360
27,8	509,56	386,3	5,22	16,8	5,25	88,5	0,19	0,537
28,7	516,86	375,5	5,12	16,0	5,23	85,3	0,19	0,479
29,5	508,88	387,3	5,22	16,8	5,25	88,0	0,19	0,535
26,6	497,21	405,7	5,69	19,2	5,62	106,4	0,18	0,661
28,0	507,78	389,0	5,25	17,0	5,71	105,3	0,16	0,848
26,4	511,50	383,4	5,37	17,1	5,28	88,9	0,19	0,636
22,3	491,86	414,6	5,49	18,9	5,73	113,3	0,17	1,036
14,8	536,70	348,2	4,88	14,1	5,53	88,7	0,16	0,899
11,0	588,37	289,7	4,75	11,4	5,64	76,7	0,15	0,627
9,5	623,91	257,7	4,68	10,0	5,59	66,9	0,15	0,543
5,3	656,37	232,8	6,34	12,3	5,64	61,7	0,20	3,226

Es zeigt sich, daß die Tiefe des Potentialtopfes V_0 immer sehr klein ist und daß der durchschnittliche Energieübertrag Δ auf ein Teilchen im Vergleich zu V_0 immer sehr groß ist. Dies würde bedeuten, daß ein Adsorbatteilchen in einem Schritt aus dem Potentialtopf sehr hoch in das Kontinuum gehoben wird. Das Verhältnis zwischen V_0 und Δ ist immer ungefähr gleich und ergibt sich zu $0,18 \pm 0,04$.

Die oberen fünf Zeilen in Tabelle 7 beziehen sich auf Flugzeitspektren, die im Rahmen einer Meßreihe nach Beschuß einer voll belegten Oberfläche mit hohen, einander sehr ähnlichen Intensitäten erhalten wurden. Aus diesen Zeilen läßt sich die gute Reproduzierbarkeit sowohl des Spektrums als auch der Anpassung entnehmen. Die unteren acht Zeilen in Tabelle 7 geben die Parameter wieder, die durch die Anpassung von Theorie 2 an Flugzeitspektren aus einer anderen Meßreihe gewonnen wurden. Bei hohen Intensitäten treten kleine Unterschiede zu den oberen fünf Anpassungen auf, die wahrscheinlich die Folge geringfügiger Unterschiede in der Justierung des gesamten optischen Systems sind. Bemerkenswert ist die Auswirkung der Veränderung der Intensität auf die Parameter, im besonderen auf den Potentialtopf V_0 .

Die Temperaturen, die sich für das desorbierende Teilchen ergaben, waren immer niedriger als solche, die nach Theorie 1 berechnet wurden. In Abb. 33 sind nun die Temperaturen nach Theorie 1 (Kreuze) und nach Theorie 2 (Kreise) aufgetragen. Die durchgezogene Linie steht für die maximal mit der zugehörigen Intensität erreichbare Temperatur auf der Oberfläche

nach der Lösung der Wärmediffusionsgleichung Gl. (4.34) in Kapitel 4.3.1.. Man sieht, daß die nach einer Maxwell-Boltzmannschen Geschwindigkeitsverteilung erfolgte Anpassung Temperaturen liefert, die bei niedrigen Intensitäten in der Nähe der maximal erreichbaren Oberflächentemperatur liegen und für hohe Intensitäten niedriger als diese bleiben. Dies ist ein- sichtig, wenn man annimmt, daß bei niedrigen Intensitäten die Hauptmenge erst dann desorbiert, wenn das Intensitätsmaximum auf der Oberfläche erreicht worden ist und für höhere Intensi- täten die Desorption schon vorher in der Anstiegsphase der Intensität erfolgt.

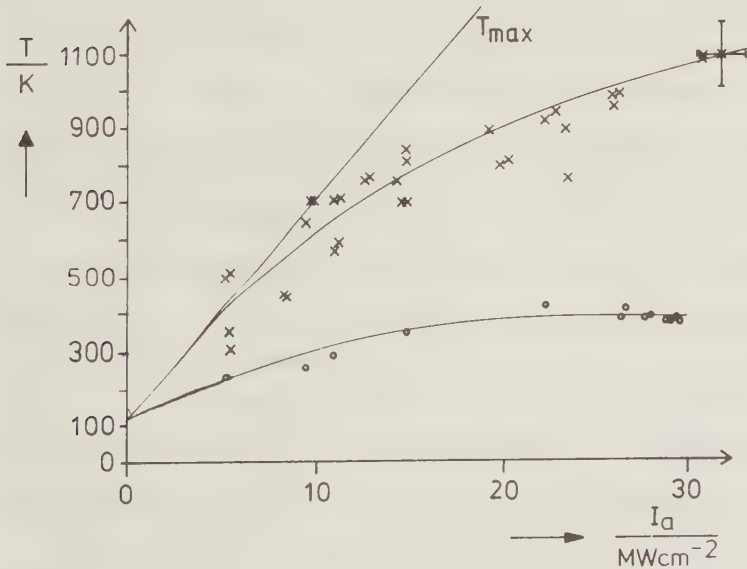


Abb. 33 : Die Temperatur T in Abhängigkeit von der angewendeten Intensität I_a ; durchgezogene Linie: die maximale Temperatur nach Gl. (4.34); (x) nach Theorie 1; (o) nach Theorie 2.

Die Temperaturen, die sich aus Theorie 2 ergeben, lassen die desorbierenden Teilchen "kalt" erscheinen. Dies würde bedeuten, daß bei der Desorption nur ein Teil der Energie, die der Festkörper zur Verfügung stellt, beim Desorptionsvorgang als kinetische Energie übergeben wird. Ein Vorschlag zur Interpretation dieses unerwarteten Ergebnisses der Anpassung nach Theorie 2 soll in Kapitel 5.5. gemacht werden.

5.4. Messungen der Winkelabhängigkeit des Desorptions-signals

5.4.1. Eichung der Kippeinrichtung am Manipulator

Der verwendete Manipulator hat eine Kippeinrichtung, mit der die Probe einschließlich der dahinter befindlichen Strahlungsheizung in einem Winkelbereich von 0^0 bis etwa 70^0 eingestellt werden kann. Diese Einrichtung war nicht geeicht, und es bestand nicht die Möglichkeit, Winkelstellungen zu reproduzieren. Zunächst wurde der Drehknopf der Kippeinrichtung mit einer Skala versehen. Dann wurde ein Helium-Neon-Laser in eine bekannte Entfernung zur Probe gebracht und die Auslenkung des von der Probe reflektierten Lichtes des Justierlasers bei verschiedenen Kippstellungen gemessen. Daraus läßt sich dann der Kippwinkel θ in Abhängigkeit von den Skalenteilen bestimmen. Entsprechende Eichmessungen sind in Abb. 34 aufgetragen. Man sieht zwei Reihen von Meßpunkten, die jeweils in guter Näherung auf einer Geraden liegen. Die rechte Reihe von Meßpunkten entstand beim Kippen der Probe zu größeren Winkeln, während die linke Reihe beim Kippen zu kleineren Winkeln ge-

gemessen wurde. Der Kippmechanismus hat ein Spiel von 8,4 Skalenteilen, was einem Winkel von $3,1^{\circ}$ entspricht. Die Steigungen der in die Meßpunkte gelegten Geraden sind gleich und es ergibt sich ein Winkel von $0,37^{\circ}$ pro Skalenteil. Als Fehler der Winkleinstellung kann $\pm 1,5^{\circ}$ angegeben werden.

Bei den Messungen der Winkelabhängigkeit des Desorptionssignals in Kapitel 5.4.3. wurden die Winkel immer nur in einer Richtung verändert, bis der gewünschte maximale bzw. minimale Winkel einer Meßreihe erreicht war. So konnten Ungenauigkeiten, die wegen des Spiels der Kippeinrichtung eintreten würden, vermieden werden.

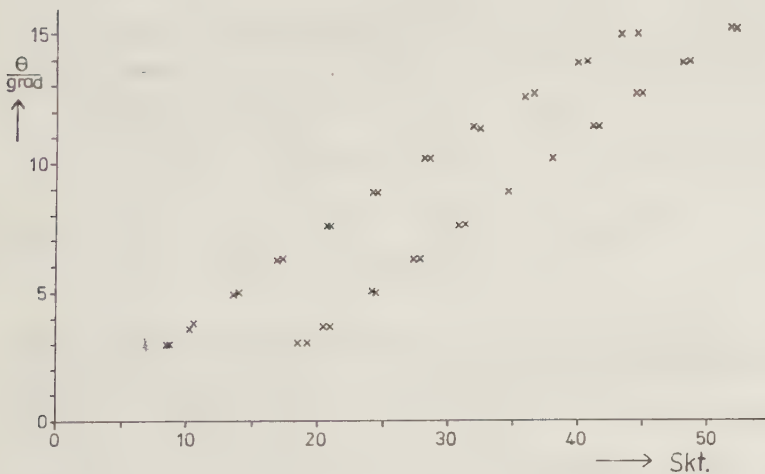


Abb. 34 : Eichmessungen der Kippvorrichtung am Manipulator: Kippwinkel Θ in Abhängigkeit der Skalenteile an der Drehvorrichtung.

5.4.2. Veränderung der angewendeten Intensität I_a durch das Kippen der Probe.

Die Probe steht im ungekippten Zustand in einem 45^0 -Winkel zur Achse des Laserlichtes. Beim Kippen der Probe wird zusätzlich noch um eine Drehachse, die senkrecht auf obiger Drehachse steht, gedreht. Die beleuchtete Fläche auf der Probe wird sich also vergrößern. Um diese Flächenvergrößerung, die die angewendete Intensität I_a verkleinert, berechnen zu können, nimmt man zunächst einen zylindrischen Laserstrahl mit dem Radius r an, der die Probe trifft. Bei Verwendung der Facettenlinse ist dies nicht der Fall, aber man kann wegen der großen Brennweite der Facettenlinse die Zylindergeometrie in guter Näherung annehmen. In Abb. 35 ist eine derartige Anordnung skizziert. Der Normaleneinheitsvektor $\underline{n}$ der Probe soll mit der Achse des zylindrischen Laserstrahles ($\underline{e}_x$) den Winkel α einschließen. Damit ergibt die elliptische Schnittfläche F von der Probenebene mit dem Strahlzylinder Gl. (5.7) :

$$(5.7) \quad F = \pi a b = \frac{\pi r^2}{\cos \alpha} \quad \text{mit } a = r$$

In Abb. 35 sieht man zwei kartesische Koordinatensysteme, wobei das eine Koordinatensystem durch $\underline{e}_x$, $\underline{e}_y$ und $\underline{e}_z$ ($\underline{e}_z$ steht senkrecht auf dem Punkt D) bestimmt ist und die Drehachse $\underline{e}_z$ (Winkel φ) enthält. Das andere Koordinatensystem ist durch $\underline{e}'_x$, $\underline{e}'_y$ und $\underline{e}'_z$ ($\underline{e}'_z$ steht ebenfalls senkrecht auf dem Punkt D, d.h. $\underline{e}_z = \underline{e}'_z$) festgelegt und es enthält die Drehachse $\underline{e}'_y$. Eine Verkippung um den Winkel α wird also zum einen durch Drehung um die Drehachse $\underline{e}_z$ um den Winkel φ (45^0) und zum anderen durch

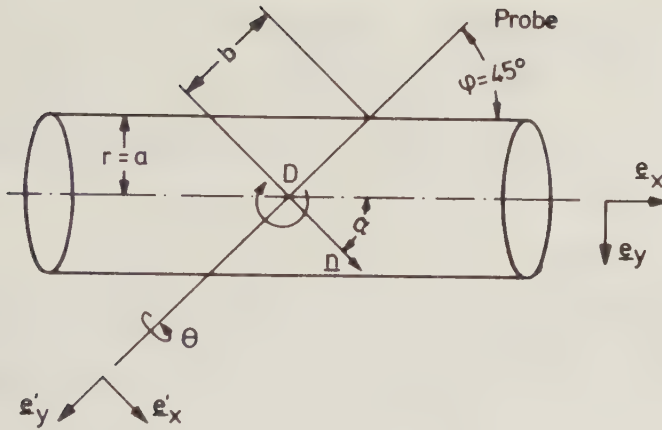


Abb. 35 : Schematische Darstellung des Schnittes der Probenebene mit einem zylindrischen Laserstrahl.

eine Drehung um die Drehachse $\underline{e}_y'$ um den Winkel θ (Kippwinkel der Probe) erreicht. Daraus ergeben sich die Zusammenhänge in Gl. (5.8) :

$$(5.8) \quad \begin{aligned} (a) \quad \underline{n} &= \underline{e}_x' \cos \theta + \underline{e}_z' \sin \theta \\ (b) \quad \underline{e}_x' &= \underline{e}_x \cos \varphi + \underline{e}_y \sin \varphi \end{aligned}$$

Gl. (5.8b) eingesetzt in Gl. (5.8a) ergibt für das Vektorprodukt $\underline{n} \cdot \underline{e}_x$ Gl. (5.9) :

$$(5.9) \quad \underline{n} \cdot \underline{e}_x = \cos \alpha = \cos \theta \cos \varphi$$

Für den Spezialfall $\varphi = 45^\circ$ erhält man dann die beleuchtete Fläche $\bar{F}$ zu Gl. (5.10) :

$$(5.10) \quad F = \frac{\sqrt{2} \pi r^2}{\cos \theta} = \frac{F_{\theta=0}}{\cos \theta}$$

wobei $F_{\theta=0}$ die beleuchtete Fläche bei ungekippter Probe ist.

Die Fläche $F_{\theta=0}$ ist gleich der Fläche F_p in Kapitel 5.3.1.. Will man bei den Messungen der Winkelabhängigkeit des Desorptionssignals reproduzierbare Verhältnisse haben, so muß die effektive Intensität auf der Probe auch im gekippten Zustand mindestens gleich 21 MWcm^{-2} sein. Dieser Intensitätswert ergibt sich aus den Messungen der Intensitätsabhängigkeit des Desorptionssignals, ab welchem die Signalhöhen ihren Sättigungswert erreicht haben, also eine Maximalzahl von Teilchen desorbiert wird. Um z.B. in einem Winkelbereich von 0° bis 40° ohne Intensitätsveränderung messen zu können, genügt es, mit einer Intensität von $27,4 \text{ MWcm}^{-2}$, bezogen auf die ungekippte Probenfläche F_p zu arbeiten. Bei der verwendeten Meßanordnung mit der Facettenlinse ist bei der maximal erreichbaren Intensität von etwa 31 MWcm^{-2} also nur eine Messung bis zu einem Winkel von $\theta = 49^\circ$ sinnvoll, da dann die Gesamtzahl der pro Signal desorbierenden Teilchen abnimmt.

5.4.3. Messungen der Winkelabhängigkeit des Desorptionssignals und Vergleich der Anpassungen nach Theorie 1 und 2.

Bei den Messungen der Winkelabhängigkeit des Desorptionssignals wurde der Eisen (111)-Kristall entsprechend vorbereitet, wie es bei den Messungen der Intensitätsabhängigkeit geschah. Vor

jeder Aufnahme eines Meßsignals wurde die Probe mit einer Gasdosis von 6 L Kohlenmonoxid voll belegt. Nach dem Laserschuß für ein Meßsignal wurde die Probe jeweils noch wenigstens dreimal mit einem Laserpuls beschossen, um die Oberfläche wieder weitgehend von Kohlenmonoxid zu befreien. Die Messungen erfolgten in einem Temperaturbereich von 110 K bis 120 K.

In Abb. 36 ist die Signalthöhe normiert auf die Signalthöhe bei $\theta = 0$ gegen den Desorptionswinkel θ von verschiedenen Messungen aufgetragen. Die Signalthöhen sind bereits auf eine effektive Desorptionsfläche bei ungekippter Probe umgerechnet. Da die von der Rohrblende "gesehene" Fläche sich beim Kippen vergrößert, wären die gemessenen Signalthöhen auf eine zu große Fläche bezogen, also damit auch selbst zu groß. Die Berechnung der Korrekturgröße $\frac{P(\theta=0)}{P(\theta)} - 1$ ist in Kapitel 3.2. ausführlich dargestellt.

Eine Auswertung der Meßsignale ist zum einen nur bis zu einem Winkel von $\theta = 49^\circ$ (siehe Kapitel 5.4.2.) aufgrund der Laserintensität auf der Probe sinnvoll, zum anderen kann eine gleichmäßige Ausleuchtung der Desorptionsfläche mit Hilfe der Facettenlinse nur bis zu einem maximalen Winkel von 55° (bei einer minimalen Entfernung zwischen der Probe und der vorderen Blende der Rohrblende von 5 mm) garantiert werden.

Abb. 36 zeigt Meßreihen, bei denen die Facettenlinse verwendet wurde (Kreuze) und solche ohne Facettenlinse (Kreise). Man erkennt, daß die durch Kreuze dargestellten Meßpunkte eine geringere Streuung aufweisen, als die durch Kreise markierten.



Abb. 36 : Die normierten Signalhöhen der Desorptionssignale $S/S(\theta=0)$ in Abhängigkeit vom Desorptionswinkel θ ;
 (x) Messungen mit Facettenlinse;
 (o) Messungen ohne Facettenlinse.

Die Facettenlinse bewirkt also durch ihre Homogenisierung der Intensität, daß die Messungen reproduzierbar werden. Bei der früheren Meßanordnung konnte man sich nicht sicher sein, ob bei der Kippung der Probe nicht intensivere oder weniger intensive Gebiete zur Desorptionsfläche hinzukamen.

Für die zuverlässigeren Meßreihen mit der Facettenlinse ergibt sich eine Winkelabhängigkeit, die zwischen $\cos^5\theta$ und $\cos^7\theta$ liegt. Ein solches Verhalten der Winkelabhängigkeit wird in der Literatur als "forward peaking" bezeichnet. Eine derartige Vorwärtsdesorption wurde auch schon bei anderen Systemen gefunden. Zum Beispiel bei der Desorption von Helium von Graphit⁴⁸⁾ bei 4 K ergab sich eine Abhängigkeit mit $\cos^{1,2}\theta$ und bei Helium von Nichrome⁴⁹⁾ mit $\cos^{1,8}\theta$. Nach dem Ein-Phononen-Kaskaden-Modell²⁴⁾ resultiert eine Abhängigkeit bis zu $\cos^{2,5}\theta$. Bei der Desorption von Wasserstoff von verschiedenen Nickelproben fand man auch starke Winkelabhängigkeiten, die bei den verschiedenen Autoren⁵⁰⁾⁻⁵³⁾ von $\cos^4\theta$ bis $\cos^5\theta$ reichen. In einer älteren Arbeit wird sogar eine $\cos^9\theta$ -Abhängigkeit⁵⁴⁾ gefunden. Nach Cowin et al.⁵⁵⁾ kann man für die Desorption von Kohlenmonoxid von Metallen ein "forward peaking" der desorbierten Teilchen aufgrund ihrer Stöße in der Gasphase in unmittelbarer Nähe der Oberfläche nach der Desorption annehmen. Für die oben genannten Messungen der Helium-Desorption aber kann ein solches Stößen der desorbierten Teilchen vernachlässigt werden. Ebenso liefert das Kaskaden-Modell die starke Winkelabhängigkeit ohne Berücksichtigung von Stößen in der Gasphase.

Sowohl in Theorie 1 als auch in Theorie 2 ist durch Stöße induziertes "forward peaking" nicht mit einbezogen. Es wird also

angenommen, daß die Stoßrate nach der Desorption vernachlässigbar ist. Für Theorie 1 kann nur eine kosinusförmige Winkelabhängigkeit nach dem Knudsenschen Gesetz zum Tragen kommen. In Theorie 2 hingegen stecken nach Gl. (4.18) in Abhängigkeit von den Parametern (λ, V_0, T_0, n) stärkere Winkelabhängigkeiten. Um nun Theorie 2 mit den gemessenen Winkelabhängigkeiten vergleichen zu können, wurde, wie im folgenden beschrieben, vorgegangen. Zunächst wurde eine optimale Anpassung der Parameter an fünf, unter gleichen Bedingungen gewonnenen Meßsignale, die bei ungekippter Probe erhalten worden sind, vorgenommen. Es handelt sich dabei um die in Tabelle 7 unten aufgeführten Messungen.

Die als Mittelwert aus diesen fünf Anpassungen erhaltenen Parameter aus Signalen bei $\theta = 0^\circ$ (Null-Grad-Anpassung) erwiesen sich als günstig, da die Streuung bei der Form der Kurvenprofile bei größeren Winkeln θ zunimmt. Abb. 37 zeigt die berechneten Kurvenprofile für verschiedene Winkel θ . Man erkennt eine Verschiebung des Signalmaximums zu größeren Zeiten. Dies bedeutet, daß die häufigste Geschwindigkeit der Teilchen mit zunehmenden θ kleiner wird, die Teilchen also kälter werden. Außerdem ist eine starke Abnahme der Signalthöhe zu sehen, die einer Winkelabhängigkeit von etwa $\cos^5\theta$ entspricht. In Abb. 38 sieht man die Signalthöhen von einer Messung (Kreuze) und die nach der Anpassung errechnete durchgezogene Linie. Eine gute Übereinstimmung ist vorhanden. Außerdem sind in Abb. 38 noch als Kreise die berechneten Signalthöhen für $n=1$ eingezeichnet, die eine schwächere Winkelabhängigkeit zeigen.

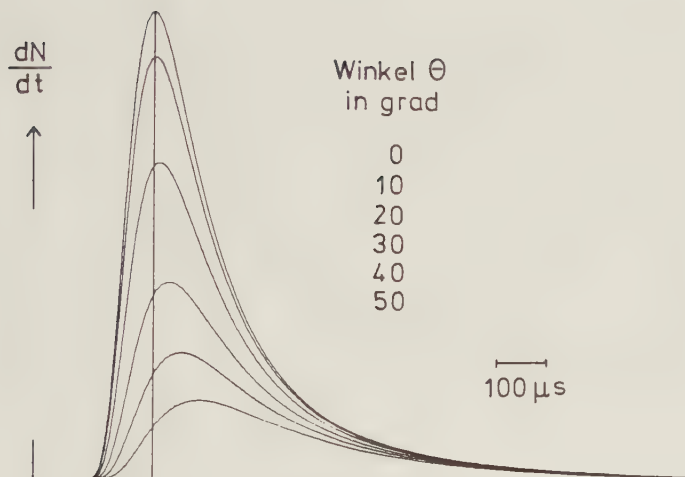


Abb. 37 : Aus Theorie 2 berechnete Flugzeitsignale für verschiedene Desorptionswinkel θ (Null-Grad-Anpassung).

Als Ordnung des Lochs in der Übergangswahrscheinlichkeit erweist sich also auch hier $n=3$ als der beste Wert. Den direkten Vergleich zwischen Theorie 2 und Messung zeigt Abb. 39. Die durchgezogenen Linien zeigen die Kurven, die nach Theorie 2 und die gestrichelten diejenigen, welche nach Theorie 1 erhalten wurden. Die unterschiedliche Güte der Anpassung nach Theorie 2, sowohl bei den Kurvenprofilen, als auch bei den Signalthöhen wird durch die Streuung der Meßkurven verursacht. Bei großen Winkeln θ aber (40° und darüber) wird der Kurvenverlauf durch Theorie 2 prinzipiell nicht mehr gut beschrieben, sondern nur noch die Signalthöhe.

Die gestrichelt eingezeichneten Kurven (Theorie 1) täuschen eine gute Übereinstimmung im Kurvenverlauf zwischen Messung und Berechnung vor. Die eingezeichneten Signalthöhen sind nur

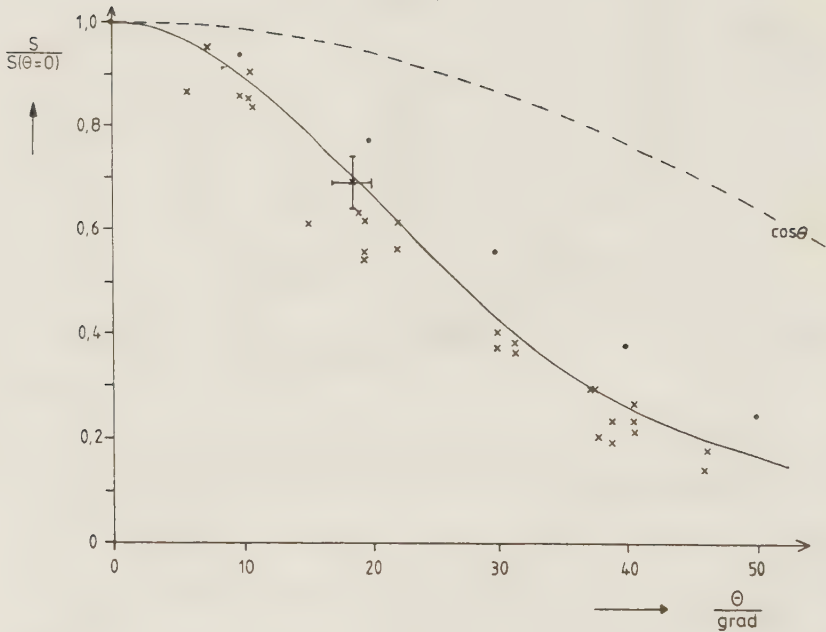


Abb. 38 : Die normierten Signalthöhen der Desorptionssignale $S/S(\theta=0)$ einer Messung in Abhängigkeit vom Desorptionswinkel θ ;
(x) Messung;
(o) Null-Grad-Anpassung mit $n=1$;
durchgezogene Linie: Null-Grad-Anpassung mit $n=3$.

dem jeweiligen Meßsignal angepaßt, sie ergeben sich nicht aus Theorie 1. Hier müßte man von einer Kosinus-Verteilung ausgehen. Dabei ergäben sich Signalthöhen, die der gestrichelten Linie in Abb. 38 entsprechen würden. Im Gegensatz dazu stimmen die Signalthöhen mit den aus Theorie 2 geforderten über-

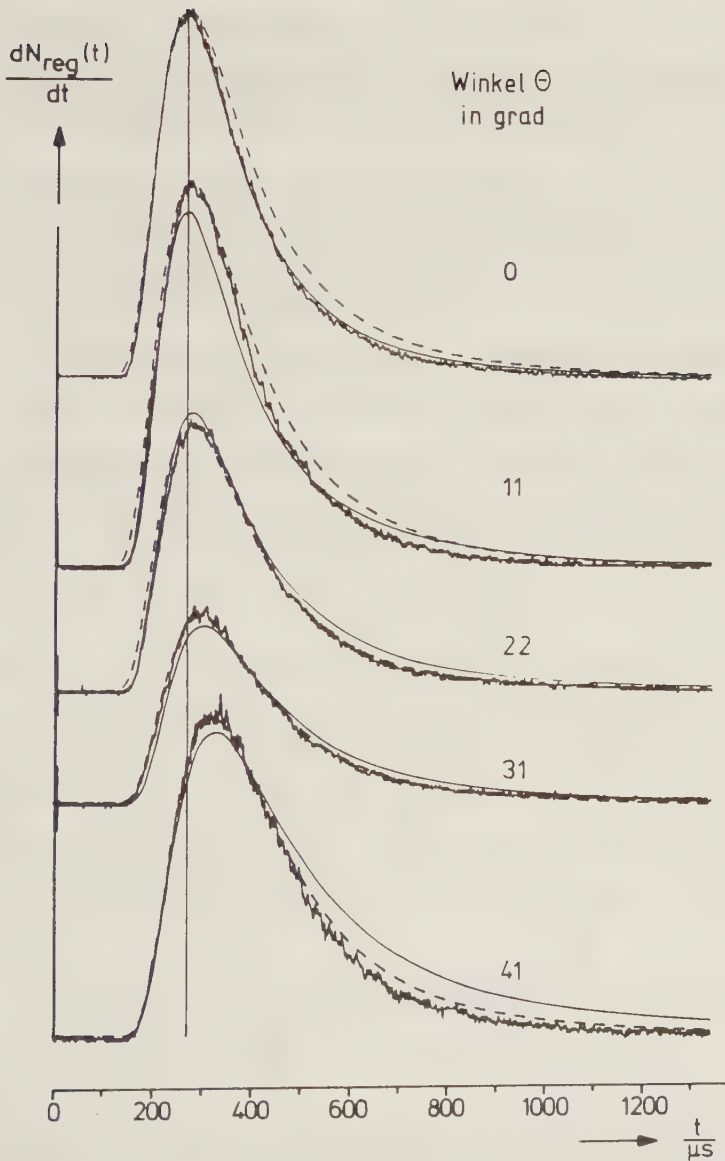


Abb. 39 : Typische Kohlenmonoxid-Desorptionssignale bei verschiedenen Desorptionswinkeln θ ;

(---) angepaßte Kurven nach Theorie 1;

(—) angepaßte Kurven nach Theorie 2.

ein. Außerdem kann Theorie 1 die Verschiebung der Signalhöhen bei Kippung nicht beschreiben. Von einer Beschreibung der Messung der Winkelabhängigkeit kann also nicht gesprochen werden.

Aus der Zeit t_m , die zu den Signalmaxima gehört (genaue Bestimmung mit Theorie 1) kann man wiederum eine Abschätzung der Temperatur der desorbierten Teilchen in Abhängigkeit vom Winkel θ machen. Abb. 40 zeigt diese Abhängigkeit. Man kann eine Abnahme der Temperatur der desorbierten Teilchen mit steigendem Winkel θ erkennen, welche für große Winkel immer steiler zu werden scheint. Die große Streuung der Kurvenprofile pflanzt sich natürlich auch bei der Temperaturberechnung aus t_m fort und ergibt die starke Streuung in Abb. 40.

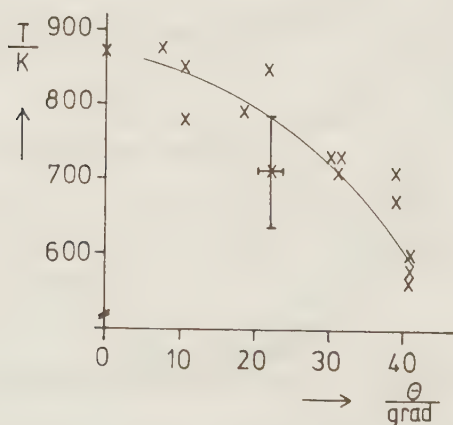


Abb. 40 : Die Temperatur T berechnet nach Theorie 1 in Abhängigkeit vom Desorptionswinkel θ .

5.5. Ein Versuch der Interpretation der Ergebnisse der Anpassung von Theorie 1 und Theorie 2 an die Messungen.

Für eine Interpretation der Anpassungen von Theorie 1 und Theorie 2 an die Messungen gibt es drei Möglichkeiten, die im folgenden diskutiert werden sollen.

- 1) Es handelt sich im wesentlichen um eine Maxwell-Boltzmannsche Geschwindigkeitsverteilung (Theorie 1).

Für diese Annahme spricht die Übereinstimmung zwischen den mit Theorie 1 errechneten Temperaturen des Desorbats bei niedrigen Laserintensitäten und den Oberflächentemperaturen, die mit einer Lösung der Wärmediffusionsgleichung erhalten wurden.

Dagegen spricht zunächst die systematische Abweichung zwischen der theoretischen Kurve und der Meßkurve im Bereich kleiner Geschwindigkeiten. Außerdem wird keine Kosinusverteilung der desorbierten Teilchen gefunden. Letzteres spricht entscheidend gegen eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung, da dann die Winkelabhängigkeit der Signalhöhen zwingend einem Kosinusetz gehorchen müßte.

- 2) Es handelt sich um eine mobile Adsorption nach Theorie 2.

Für diese Annahme spricht die gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Kurven. Selbst die Vorwärtsdesorption mit ihrer starken Abnahme der Signalhöhe mit steigendem Winkel θ zur Oberflächennormalen kann befriedigend beschrieben werden.

Dagegen sprechen der sich aus der Anpassung ergebende niedrige

Potentialtopf und die Abnahme seiner Tiefe mit der Abnahme der Laserintensität. Theorie 2 setzt ein mobiles Adsorbat und eine Desorption über einen Potentialwall voraus. Seine Höhe in Richtung der Oberflächennormalen sollte überall gleich sein und sich nicht mit der Intensität des Laserpulses verändern. Außerdem ergab die Anpassung viel zu kleine Temperaturen des desorbierten Gases, die im Widerspruch stehen zu dem großen durchschnittlichen Energieübertrag Δ , der beim Desorptionsvorgang auf die Teilchen übertragen wird. Letzteres könnte allerdings durch die Annahme, daß die Teilchen während des Desorptionsvorganges dissoziieren und wieder rekombinieren, entkräftet werden. Ein solcher Prozeß kann wiederum ausgeschlossen werden: Dissoziierte Teilchen würden sicherlich zumindest zum Teil adsorbiert werden. Es hat sich aber gezeigt (Kapitel 5.6.), daß adsorbierte Zerfallsprodukte durch Laserbeschuß weder als solche noch nach Rekombination desorbierbar sind. Nach mehreren Adsorptions- und Desorptionszyklen müßte also ein Teil der Oberfläche blockiert werden, was offensichtlich nicht der Fall ist.

Eine weitere Erklärungsmöglichkeit ist die Postulation eines Precursors, mit dessen Hilfe man den kleinen Potentialtopf und die niedrige Temperatur der desorbierten Teilchen erklären könnte: Vor dem Desorptionsvorgang müßten die Teilchen in den Precursor-Zustand gehoben werden, wozu ein großer Teil der zugeführten Energie verbraucht würde. Die eigentliche Desorption würde dann aus dem Precursor-Zustand erfolgen, was einen niedrigen Potentialtopf als Ergebnis der Anpassung zur Folge hätte. Gegen einen Precursor spricht allerdings, daß die Tiefe des

Potentialtopfs für kleine Laserintensitäten abnimmt. Außerdem entspräche ein durchschnittlicher Energiebetrag von zum Beispiel 100 kJ mol^{-1} einer Temperatur von etwa 12000 K, was mit einer Desorption aus einem Precursor nicht zu vereinbaren ist.

- 3) Es handelt sich um eine mobile Adsorption nach Theorie 2 und die Desorption schwingungs- und/oder rotationsangeregter Teilchen.

Für diese Annahme spricht, daß sich der niedrige Potentialtopf, der große Energieübertrag auf die Teilchen und die niedrige Temperatur der desorbierten Teilchen damit erklären lassen. Ein großer Teil der Energie würde für die Anregung in einen höheren Schwingungs- oder Rotationszustand verbraucht werden, und das Teilchen müßte nur noch einen kleinen Potentialwall überwinden, um in das Kontinuum zu gelangen. Da angenommen wird, daß die Teilchen nach der Desorption kaum noch Stöße ausführen, würden sie in ihrem angeregten Zustand bleiben. Die Translationstemperatur würde niedrig sein, da der Hauptteil der Energie bei der Anregung in einen höheren Schwingungs- und Rotationszustand verbraucht würde. Eine Desorption, bei der sich das Teilchen in einem angeregten Zustand befindet, wurde bereits von King⁵⁶⁾ beim Stickstoffmonoxid gemessen. Die Teilchen desorbierten rotationsangeregt, wobei die Angabe einer Rotationstemperatur genügte. Die mögliche Anregung innerer Freiheitsgrade zeigt sich auch bei Molekularstrahlexperimenten⁵⁷⁾. Streut man einen Stickstoffmonoxid-Molekularstrahl an einer Graphitoberfläche, so treten sogenannte diffus gestreute Teilchen auf, die einem Adsorptions-Desorptionsvorgang an der Oberfläche unterworfen waren. Bei

diesen Teilchen zeigt sich eine Rotationstemperatur in der Größe der Oberflächentemperatur. Die beiden oben genannten angeregten Desorptionen sind ein Indiz dafür, daß ein solcher Vorgang prinzipiell möglich ist.

Von den drei diskutierten Möglichkeiten weist nur 3) keine Widersprüche auf. Man kann also davon ausgehen, daß diese Erklärung der Wirklichkeit am nächsten kommt. Da es sich bei der Theorie 2 um eine phänomenologische Theorie handelt, kann man aus einer Übereinstimmung zwischen Theorie und Messung aber keine zwingenden Schlüsse ziehen. Es ist nur möglich, Modellvorstellungen zu entwickeln, die sich mit den Ergebnissen der Anpassung der Theorie an die Messungen decken. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß der wirkliche Desorptionsvorgang völlig anders verläuft und die angepaßten Parameter keine physikalische Bedeutung haben. Man braucht hier zum Beispiel nur zu berücksichtigen, daß es sich bei tiefen Temperaturen auch um eine immobile Adsorption handeln könnte, die bei der Desorption entsprechende Kurvenprofile liefern würde.

5.6. Versuch der Xenon-Adsorption und -Desorption an Eisen (111) bei 105 K.

In Kapitel 5.5. ergab sich, daß bei der Desorption von Kohlenmonoxid wahrscheinlich innere Freiheitsgrade angeregt werden. Um die vorgenommenen Anpassungen nach Theorie 2 erhärten zu können, sollten die Desorptionsmessungen mit einem einatomigen Gas vorgenommen werden, bei dem keine angeregten Schwingungs- oder Rotationszustände auftreten können. Die Parameter,

die dann nach Theorie 2 angepaßt werden, müßten andere Werte als beim Kohlenmonoxid annehmen. Die Potentialtopftiefe V_0 müßte gleich oder größer als der durchschnittliche Energieübertrag Δ und die Temperatur der desorbierten Teilchen höher werden.

Mit der vorhandenen Probenkühlung war mit flüssigem Stickstoff eine niedrigste Temperatur von 105 K zu erreichen. Bei 78 K und einem Xenon-Druck von $1,3 \cdot 10^{-7}$ mbar ist eine Adsorption von Xenon an Eisenfilmen⁵⁸⁾ möglich. Da die Eisen (111)-Fläche die rauheste der niedrig indizierten Eisenoberflächen ist, kann ein Vergleich mit Filmen herangezogen werden.

Nach Wandelt et al.⁵⁹⁾ adsorbiert Xenon auf Palladium (111)-Oberfläche bereits bei 100 K und einem Druck im Bereich von 10^{-7} mbar. Es sollte nun versucht werden, durch entsprechend höhere Drücke eine Adsorption von Xenon bei 105 K auf einer Eisen (111)-Oberfläche zu erreichen.

Tatsächlich ergaben Messungen der Änderungen des Oberflächenpotentials bei Xenon-Adsorption mit Hilfe eines Kelvin-Schwingers für den Eisen (111)-Kristall bei Gasdosen bis zu 90 L eine maximale Änderung von einigen 100 mV. Statische Gasdrucke bis zu $1,3 \cdot 10^{-5}$ mbar hatten keine reversiblen Oberflächenpotentialänderungen zur Folge. Die Messungen waren aber schlecht reproduzierbar und sehr empfindlich gegenüber Verunreinigungen der Probe.

Nachdem offensichtlich eine Adsorption vorlag, wurde versucht, laserinduzierte thermische Desorptionssignale zu erhalten. Aber

selbst bei einem Xenon-Druck von $1,3 \cdot 10^{-5}$ mbar in der Apparatur zeigten sich keine meßbaren Desorptionssignale.

Um sinnvolle Messungen der Adsorption und Desorption von Xenon machen zu können, muß die Probe wenigstens bis auf die Temperatur von flüssigem Stickstoff abgekühlt werden, was einen Umbau der Probenkühlung am Manipulator erforderlich machen würde.

5.7. Zerfall von Kohlenmonoxid bei 322 K.

Mit der laserinduzierten thermischen Desorption kann man zwar adsorbiertes Kohlenmonoxid desorbieren, aber dessen Zerfallsprodukte Kohlenstoff und Sauerstoff können auch mit hohen Laserintensitäten nicht zur Desorption gebracht werden. Eine meßbare Rekombination der Zerfallsprodukte konnte nicht festgestellt werden. Aus diesem Grunde bietet es sich an, den Zerfall von Kohlenmonoxid an einer Eisen (111)-Oberfläche mit der laserinduzierten thermischen Desorption zu verfolgen. Man hat mit der Signalhöhe S eine Größe, die zur Menge des unzerfallenen Kohlenmonoxids proportional ist.

Will man nun den Zerfall von Kohlenmonoxid in Abhängigkeit von der Zeit verfolgen, so muß man eine Temperatur wählen, bei der der Zerfall so langsam erfolgt, daß die Zeit, die zum Aufbau einer Vollbelegung der Oberfläche nötig ist, klein ist im Vergleich zur Zerfallszeit. Bei einer Temperatur von 322 K war dies der Fall. Beim Eisen (110)-Kristall¹⁾ zeigte sich, daß ein merklicher Zerfall von Kohlenmonoxid zuerst bei 380 K auftrat. Dieses Verhalten ist aufgrund der höheren Rauigkeit der Eisen (111)-Oberfläche verständlich und wird durch Versuche

mit LEED und Elektronenspektroskopie²¹⁾⁴⁰⁾ bestätigt. Vor der Aufnahme eines Meßpunktes der Zerfallskurve war jeweils eine komplette Reinigung der Probe notwendig. Dann wurde ein stationärer Gasdruck von $1,3 \cdot 10^{-7}$ mbar eingestellt. Nach einer gemessenen Wartezeit wurde dann ein Laserpuls mit einer Intensität, die für die Desorption der maximal desorbierbaren Menge sorgt, auf die Probe gegeben. Ein weiterer Meßpunkt konnte anschließend nicht mehr aufgenommen werden, da der Zerfall durch die Desorption des größten Teils des Kohlenmonoxids unterbrochen war und auch eine sofortige Neubelegung der Oberfläche keine reproduzierbaren Ausgangsbedingungen für den weiteren Zerfall schaffte. Für einen weiteren Meßpunkt mußte also die Probe wieder gereinigt und neu belegt werden. In der oberen Kurve in Abb. 41 sieht man solche Meßpunkte, die bei einem stationären Kohlenmonoxidruck von $1,3 \cdot 10^{-7}$ mbar und nach der entsprechenden Wartezeit t erhalten wurden. Die Kurve gehorcht einem Zeitgesetz 1. Ordnung und man findet eine Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls mit einem Wert von $0,02 \text{ min}^{-1}$. Führt man entsprechende Messungen nicht bei einem stationären Gasdruck, sondern mit einer konstanten Gasdosis von 6 L ($1,3 \cdot 10^{-7}$ mbar für 1 min) durch, so erhält man die untere Kurve in Abb. 41. Man erkennt den im Vergleich zur oberen Kurve anfänglich steileren Verlauf und eine Parallelität der beiden Kurven für Zeiten größer 50 min. Im Anfangsverlauf der unteren Kurve steckt zum einen die Desorptionsgeschwindigkeit und zum anderen die Pumpgeschwindigkeit der Getterpumpen der Apparatur. Die Pumpgeschwindigkeit ist allerdings groß gegenüber der Desorptionsgeschwindigkeit, da nach etwa einer Minute

nach Beendigung einer Gaszugabe wieder ein Basisdruck im Bereich von $5 \cdot 10^{-10}$ mbar erreicht ist. Die untere Kurve stellt also im wesentlichen eine Faltung der isothermen Desorptionskinetik mit der Zerfallskinetik dar, was zu einem anfänglich steileren Abfall der Signalhöhen führt, als nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung zu erwarten wäre.

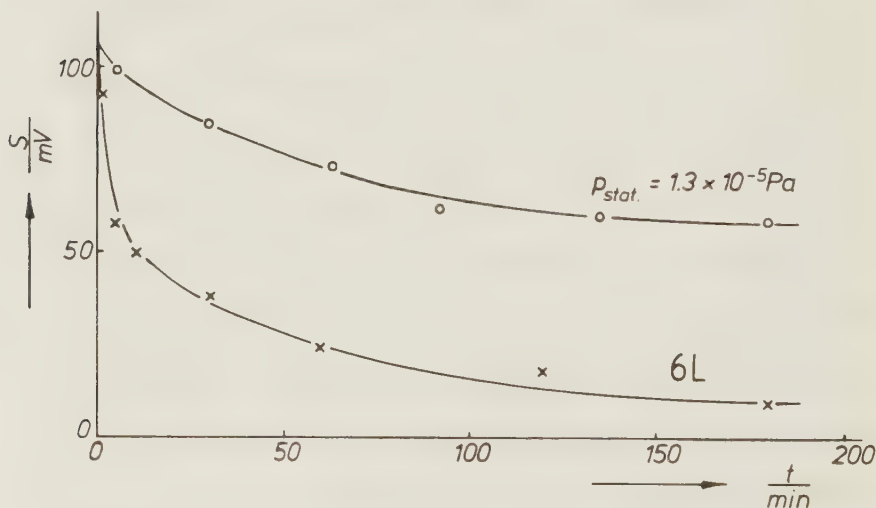


Abb. 41 : Die Signalhöhen der Desorptionssignale S in Abhängigkeit von der Wartezeit t bei 322 K;
 (•) Messungen bei einem stationären Druck von $1,3 \cdot 10^{-7}$ mbar;
 (x) Messungen bei einer Gasdosis von 6 L.

Mit Meßkurven entsprechend der oberen Kurve in Abb. 41 aufgenommen bei verschiedenen Temperaturen ließe sich eine Aktivierungsenergie des Zerfalls vom Kohlenmonoxid an der Eisen-Oberfläche bestimmen. Messungen bei anderen Temperaturen waren aus vakuumtechnischen Gründen nicht mehr möglich.

5.8. Messung der laserinduzierten Eisenverdampfung.

Es ist bekannt, daß man mit Laserintensitäten im Megawattbereich Metalle und Halbleiter verdampfen kann²⁸⁾⁶⁰⁾. Nach Ruhmann¹⁾ ist für die Eisen (110)-Oberfläche bei einer Probentemperatur von 882 K eine angewendete Intensität von etwa 23 MWcm^{-2} notwendig, um ein meßbares Verdampfungssignal zu erhalten.

Beim Eisen (111)-Kristall zeigten sich bei einer maximal möglichen Intensität von etwa 42 MWcm^{-2} bei einer Probentemperatur von etwa 940 K gerade gut meßbare Signale. Um die Intensitäten, die auf die beiden Einkristalle eingewirkt haben, vergleichen zu können, muß man die unterschiedlichen Reflexionsgrade berücksichtigen. Dies ergibt für die hier angewendete Intensität einen korrigierten Wert von $26,5 \text{ MWcm}^{-2}$. Die Schwellintensität für die Eisen (111)-Oberfläche liegt also höher als beim Eisen (110)-Kristall.

Abb. 42 zeigt ein typisches Eisen-Flugzeitsignal. Die durchgezogene Linie ist die nach Theorie 1 angepaßte Kurve. Man sieht, daß das Verdampfungssignal genau mit der Kurve, erhalten nach Theorie 1, übereinstimmt. Die Eisenteilchen verlassen die Oberfläche also mit einer Maxwell-Boltzmannschen Geschwindigkeitsverteilung. Eine solche Verteilung wird sich kaum bilden können, wenn die Verdampfung direkt aus dem Festkörper erfolgen würde, bei der sich die Eisenatome an definierten Plätzen befinden. Deshalb wird die Verdampfung wahrscheinlich aus einer temporären Schmelze, die man als mobile Phase bezeichnen kann, erfolgen. Flugzeitspektren wie in Abb. 42 ergeben bei einer

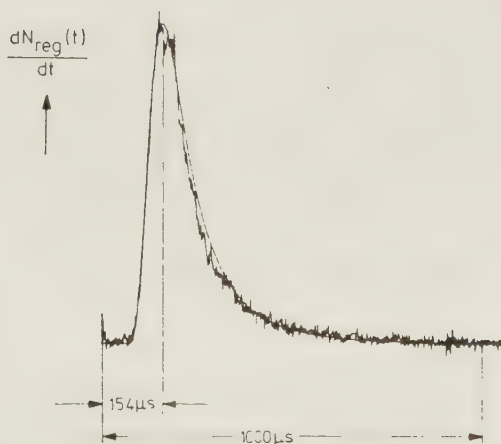


Abb. 42 : Ein typisches Eisen-Verdampfungssignal.

Berechnung der Temperatur nach Theorie 1 einen Wert von etwa $3000 \text{ K} \pm 200 \text{ K}$. Zum Vergleich soll noch die Temperatur angegeben werden, die sich nach einer Lösung der Wärmediffusionsgleichung (Kapitel 4.3.) ergibt. Allerdings ist es schwer abzuschätzen, wie groß die maximale Intensität I_m bei der Eisenverdampfung wirklich ist (vergleiche Kapitel 5.3.1.), da hier die Facettenlinse nicht eingesetzt wurde, um die maximal mögliche Intensität am Ort der Probe zu erreichen. Bei Verwendung der maximalen Intensität I_m aus Gl. (5.2), die nur als grobe Abschätzung betrachtet werden kann, ergibt sich für die maximale Oberflächentemperatur ein Wert von etwa 5900 K . Verwendet man die angewendete Intensität I_a zur Berechnung, so erhält man als "mittlere" Temperatur einen Wert von etwa 3400 K . Diese mittlere Temperatur liegt nur wenig über derjenigen, die mit Theorie 1 erhalten wurde (s.o.). Es liegt also die Schluß-

folgerung nahe, daß auch bei der Eisenverdampfung nicht die Spitzentemperaturen ausschlaggebend sind, sondern nur die angewendete Leistung. Diese Aussage kann aber nicht schlüssig belegt werden, da wegen der hohen Schwellintensität keine Intensitätsabhängigkeit für die Eisenverdampfung gemessen werden konnte.

Da auch die Bildung von Eisenionen⁶¹⁾ zu erwarten ist, wurde versucht, auch diese zu messen. Dazu wurde einfach der Emissionsstrom vom Ionisator des Quadrupolmassenspektrometers auf Null gestellt. Es konnten dann aber keine Eisenionen registriert werden. Es ist anzunehmen, daß der Anteil der Ionen viel kleiner als der Anteil der Neutralteilchen ist. Die Empfindlichkeit der Meßanordnung reicht wahrscheinlich nicht aus, da die gemessenen Flugzeitspektren der Neutralteilchen schon in den beiden empfindlichen Stufen des Transientenrecorders aufgenommen worden sind.

6. Zusammenfassung

Ein Ziel dieser Arbeit war es, die apparativen Bedingungen zu verbessern, um zuverlässige Flugzeitspektren zu erhalten. Zum einen geschah dies durch die Verwendung einer Facettenlinse, die den Intensitätsverlauf auf der Probe homogenisierte und damit sicherstellte, daß die Desorption von jeder Stelle der Probe unter gleichen Bedingungen stattfindet. Zum anderen brachte der Einsatz einer Rohrblende die Sicherheit, daß nur Teilchen, die von einer scharf begrenzten Fläche auf der Probe desorbieren, geradlinig von der Probe zum Detektor fliegen.

Der Aufbau eines rechnergestützten Meßwerterfassungs- und Verarbeitungssystems ermöglichte die Anpassung einer phänomenologischen Theorie an die Flugzeitspektren.

Eine neue Regelung der Probenheizung erlaubt jetzt die exakte Einstellung und Konstanthaltung der Probentemperatur von 110 K bis 810 K.

Erstmals konnten zuverlässige Messungen der Winkelabhängigkeit der Desorptionssignale gemacht werden, da die Probenoberfläche unter Einsatz der Facettenlinse bei Laserbeschuß gleichmäßig ausgeleuchtet wird. Diese Messungen ergaben, daß eine starke Vorwärtsdesorption stattfindet. Die Signalhöhen in Abhängigkeit vom Kippwinkel θ der Probe zeigen dabei einen Verlauf entsprechend einer $\cos^6\theta$ -Kurve.

Messungen der Intensitätsabhängigkeit der Signalhöhen unter Verwendung der Facettenlinse wurden durchgeführt. Ein Vergleich

mit früheren Messungen ohne Facettenlinse erlaubt die Schlußfolgerung, daß nicht die maximale Temperatur an der Oberfläche, sondern die zugeführte Leistung ausschlaggebend für die Desorption ist.

Der Zerfall von Kohlenmonoxid an der Oberfläche wurde bei 322 K verfolgt. Es ergab sich eine Zerfallskinetik 1. Ordnung mit einer Zeitkonstanten von $0,02 \text{ min}^{-1}$. Prinzipiell kann mit solchen Messungen die Aktivierungsenergie des Zerfalls von Kohlenmonoxid bestimmt werden.

Zwei Theorien wurden an die Flugzeitspektren angepaßt. Theorie 1, die von einer Maxwell-Boltzmannschen Geschwindigkeitsverteilung der desorbierten Teilchen ausgeht, liefert Kurven, die systematische Abweichungen von den Meßsignalen zeigen. Außerdem kann die Winkelabhängigkeit der Desorptionssignale mit Theorie 1 nicht beschrieben werden.

Die laserinduzierte Eisenverdampfung hingegen liefert Flugzeitsignale, die sich exakt mit Theorie 1 beschreiben lassen. Dies begründet sich wahrscheinlich damit, daß die Verdampfung aus einer temporären Schmelze erfolgt.

Die phänomenologische Theorie 2, die von einer Master-Gleichung ausgeht, beschreibt in guter Näherung die Profile der Meßkurven. Eine befriedigende Übereinstimmung zeigt sich auch mit den Signalen, die bei den Messungen der Winkelabhängigkeit der Desorptionssignale erhalten wurde. Die Abhängigkeit der Signalthöhe vom Desorptionswinkel θ wird von Theorie 2 mit guter Genauigkeit wiedergegeben. Die bei den Anpassungen nach Theorie 2 erhaltenen Parameter werden verständlich, wenn man annimmt,

daß Kohlenmonoxid schwingungs- und rotationsangeregt desorbiert. Als Folge solcher Anregungen müßte die Translations-temperatur der desorbierten Teilchen niedriger als die Oberflächentemperatur sein, was sich aus den Anpassungen ebenfalls ergibt.

Um den Temperaturverlauf an der Oberfläche nach Laserbeschuß berechnen zu können, wurde eine Lösung der Wärmediffusionsgleichung für Volumenheizung angewendet. Es zeigt sich, daß bis zu einer Tiefe von etwa $0,1\text{ }\mu\text{m}$ in den Festkörper hinein annähernd die gleichen Temperaturen erreicht werden.

Die Meßanordnung für die laserinduzierte thermische Desorption läßt jetzt zu, zuverlässige Flugzeitsignale zu erhalten, was eine genauere Interpretation ermöglicht, die zu Aussagen über das Desorptionsverhalten von Adsorbaten führt. Es sollte in weiteren Experimenten möglich sein, verschiedene Systeme und katalytische Reaktionen an Oberflächen zu untersuchen.

7. Literaturverzeichnis

- 1) H. Ruhmann, Dissertation Erlangen (1981).
- 2) M. Schäff, Diplomarbeit Erlangen (1981).
- 3) G. Wedler und H. Ruhmann, Surf. Sci. 121 (1982) 464.
- 4) T.J. Chuang, Research Report, Laser-induced gas-surface interactions, Surf. Sci. Rep. 3 (1983).
- 5) H. Ruhmann, Diplomarbeit Erlangen (1976).
- 6) W.A. Zisman, Rev. Sci. Instrum. 3 (1932) 367;
Kelvin (Lord), Phil. Mag. 46 (1898) 82.
- 7) F. Dickert und H. Fackler, Inst. f. Physikal. Chemie I,
Erlangen, pers. Mitteilung.
- 8) R. Schmitt, Physikal. Inst., Erlangen, pers. Mitteilung.
- 9) G. Spitzing, Grenzbereich der Fotografie, Heering-Verlag,
Seebruck am Chiemsee (1968).
- 10) A. Nürnberg, IR-Photographie, VEB Wilhelm Knapp Verlag,
Halle (1957)
- 11) Optische Gläser, Handbuch, Firma Schott.
- 12) Informationen aus dem Inst. f. Angew. Physik, Erlangen.
- 13) W. Zimmer, Graduierungsarbeit (1980), Fachhochschule
Aachen, Abteilung Jülich, Fachbereich Kerntechnik.
- 14) A. Pospieszyczyk, Inst. f. Plasmaphysik, Jülich, pers.
Mitteilung.
- 15) Katalog Schott, Optisches Glas, Nr. 3111.
- 16) Dr. Wurmtaler, Inst. F. Regelungstechnik, Erlangen, pers.
Mitteilung.
- 17) W. Spieß, Fritz-Haber-Gesellschaft, Berlin, pers. Mittei-
lung.
- 18) W. Böttcher, Automatik 8 (1963) 291.
- 19) K.L. Chien, J.A. Hrones und J.B. Reswick, Trans. ASME 74
(1952) 175.

- 20) G. Pressler, Regelungstechnik, BI-Hochschultaschenbücher 63.
- 21) W. Spieß, Dissertation Erlangen (1984).
- 22) H.J. Kreuzer und Z.W. Gortel, Physisorption Kinetics, Springer Series on Surface Science Vol. 1, Berlin (1985).
- 23) G. Wedler, K.G. Kolb, G. McElhiney und W. Heinrich, Appl. Surf. Sci. 2 (1978) 30.
- 24) Z.W. Gortel, H.J. Kreuzer, M. Schäff und G. Wedler, Surf. Sci. 134 (1983) 577.
- 25) Z.W. Gortel, H.J. Kreuzer, G. Wedler und M. Schäff, Surf. Sci. 143 (1984) 287.
- 26) P.J. Pagni und J.C. Keck, J. Chem. Phys. 58 (1973) 1162; P.J. Pagni, J. Chem. Phys. 58 (1973) 2940.
- 27) W. Brenig, Z. Physik B48 (1982) 127.
- 28) T. Nakayama, H. Ichikawa und N. Itoh, Surf. Sci. 123 (1982) L693.
- 29) M. Knudsen, Ann. Physik 28 (1909) 103.
- 30) U. Hoffmann und H. Hofmann, Einführung in die Optimierung, Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1971).
- 31) W. Spendley, G.R. Hext und F.R. Himsworth, Technometrics 4 (1962) 441.
- 32) J.A. Nelder und R. Mead, Computer J. 7 (1965) 308.
- 33) Zentrales Depot für Optimierungsprogramme, Regionales Rechenzentrum Erlangen, Programmbeschreibung SIMPNM.
- 34) H.S. Carslaw und J.C. Jaeger, Conduction of Heat in Solids, 2nd Ed. (Oxford U.P.) London (1959).
- 35) J.H. Bechtel, J. Appl. Phys. 46 (1975) 1585.
- 36) Handbook of Chemistry and Physics, 60th Ed., CRC Press, Boca Raton, Florida (1981).
- 37) Fortran, Version 5, Reference Manual, Control Data Corp..

- 38) L.S. Gradstein und I.M. Ryshik, Summen-, Produkt- und Integraltafeln, Verlag Harri Deutsch, Thun (1981).
- 39) G. Wedler, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1982).
- 40) H. Behner, Inst. f. Physikal. Chemie II, Erlangen, pers. Mitteilung.
- 41) Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, 5. Aufl., 3. Bd., Julius Springer Verlag, Berlin (1935).
- 42) H. Behner und G. Wedler, Surf. Sci. (1985), zur Veröffentlichung angenommen.
- 43) J.F. Ready, Effects of High-power Laser Radiation, Academic Press London (1971).
- 44) D. Rosenberger, Technische Anwendung des Lasers, Springer-Verlag Berlin/Heidelberg (1975).
- 45) B. Schäfer und P. Hess, Chem. Phys. L. 105 (1984) 563.
- 46) T.J. Chuang und I. Hussla, Dynamics on Surfaces, D. Reidel Publishing Comp., (1984) 313.
- 47) T.J. Chuang, Research Report (s.o.4)), Kapitel 4.1, Thermal Desorption.
- 48) M.W. Cole, D.R. Frankl und D.L. Goodstein, Rev. Mod. Phys. 53 (1981) 199.
- 49) P. Taborek, Phys. Rev. Letters 48 (1982) 1737.
- 50) D.R. Horton und R.I. Masel, Surf. Sci. 121 (1982) 13.
- 51) G. Comsa, R. David und B.-J. Schumacher, Surf. Sci. 85 (1979) 45.
- 52) R.L. Palmer, J.N. Smith, H. Saltsburg und D.R. O'Keefe, Chem Phys. 53 (1970) 1666.
- 53) T.L. Bradley, A.E. Dabiri und R.E. Stickney, Surf. Sci. 29 (1972) 590.
- 54) W. Van Willigen, Phys. Letters 28A (1968) 80.

- 55) J.P. Cowin, D.J. Auerbach, C. Becker und L. Wharton, Surf. Sci. 78 (1978) 545.
- 56) R.R. Cavanagh und D.S. King, Phys. Rev. Letters Vol. 47, 25 (1981) 1829.
- 57) J. Häger, I.R. Shen und H. Walther, Phys. Rev. A 31 (1985) 1962.
- 58) B.E. Nieuwenhuys, R. Bouwman und W.M. Sachtler, Thin Solid Films 21 (1974) 51.
- 59) K. Wandelt und J.E. Hulse, J. Chem. Phys. 80 (1984) 1340.
- 60) A.M. Porkhorov, V.A. Batanov, F.V. Bunkin und V.B. Fedorow, IEEE J. Quantum Electron, QE-6 (1970) 630; H. Endert, D. Malz und K. Vogler, Experim. Techn. Phys. 25 (1977) 27.
- 61) C. De Michelis, IEEE J. Quantum Electron, QE-6 (1970) 630.
- 62) Die Programmlisten befinden sich unter den Unterlagen der Apparatur.

8. Anhang

Programm 1E

```

c      r=cm*(mbar*input(1)+mbar*1000*(input(1)-5000)/input(1)+5000)/input(1)+5000
c      pr=pr*(1+cm*(mbar*input(1)+mbar*1000*(input(1)-5000)/input(1)+5000)/input(1)+5000)
c      write(1,*)'-----'
c      write(1,*)'----- oberflaechen mit einem bar erpulst'
c      write(1,*)'----- der wasserdruck in der wasserleitung fuer volumen'
c      write(1,*)'-----'
c
c      *****
c      ***** oberflaechen -----
c      *****
c
c      dhmm=10000.0
c      cmm=0.001
c      pi=4.*atan(1.)
c      ul=log10(exp(1.))
c      m=0
c
c      *****
c      ***** eingabe *****
c      *****
c
c      eingabe von a und b
c      a=1 und b=1 bedeutet: keine nachfrage
c      a=1 und b=0 bedeutet: 4*bar erpulst
c      a=0 und b=0 bedeutet: für 100
c      a=0 und b=1 ist nicht erlaubt
c      read(5,100) a,b
c      if(a==0) then
c        b=1
c      endif
c      eingabe von dhmm und pr, wasserdruck und
c      read(5,110) dhmm,c
c      eingabe von thermischer leitfähigkeit und
c      read(5,120) k,pr
c      read(5,130) dhmm,ul
c      skip ist die wärmeleitfähigkeit
c      read(5,140) k,w
c      eingabe von wasserdruckkoeffizient und wasserdruck
c      read(5,150) k,pr
c      eingabe von mittleren wärmen des wassers und intensität
c      read(5,160) d,ul
c      eingabe von theta von, kitz schrittwerte
c      110 format(2d17.8)
c      read(5,120) theta, kitz,step
c      eingabe der schrittwerte von erpulstion und die abbruchkriterien
c      kriterien nach der integrationsumwandlung
c      maxmale anzahl von summen
c      read(5,130) nmax,step,pr
c      120 format(2d17.8)
c      130 format(2d17.8,10)
c      eingabe von 1 und 2
c      read(5,140) m,n

```


Lebenslauf

Martin Schäff

- | | |
|-----------------------------------|--|
| 23. April 1955 | geboren in Essen als Sohn des Direktors Dr.-Ing. Karl Schäff und seiner Ehefrau Anna geb. Schmidt |
| Ostern 1961 | Einschulung in die Graf-Spee-Volksschule in Essen |
| Ostern 1965 | Übertritt in das Humboldt-Gymnasium in Essen |
| Dezember 1966 | Umzug nach Erlangen und Besuch des Ohm-Gymnasiums am Ort |
| Juni 1973 | Abitur |
| Wintersemester 1973/74 | Beginn des Chemiestudiums an der Universität Erlangen-Nürnberg |
| Oktober 1974 bis
Dezember 1975 | Wehrdienst |
| Januar 1976 | Wiederaufnahme des Chemiestudiums |
| Mai 1978 | Vordiplomprüfung |
| November 1980 | Diplomprüfung |
| Januar bis
November 1981 | Diplomarbeit am Institut für physikalische Chemie |
| Januar bis
Dezember 1981 | Anstellung als studentische Hilfskraft |
| Mai 1981 | Eheschließung mit Angela Schmidt, Apothekerin |
| Januar 1982 | Beginn der Promotion und Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für physikalische Chemie II |
| Juni 1984 | Geburt des Sohnes Christoph |

